

Umsetzungen mit Diäthynylketon u. Propinal

Rudolf Straßer

Umsetzungen mit Diäthynylketon und Propinal

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München



vorgelegt

von

Rudolf Straßer

aus

Burghausen

Mai 1959

1. Berichterstatter: Professor Dr. F. Wille
 2. Berichterstatter: Professor Dr. R. Huisgen
- Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1959

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und
unter der Leitung von Herrn Professor Dr. F. WILK
in Institut für Organische Chemie der Universität
Königsberg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. F. WILK,

danke ich für sein großes Interesse an dieser
Arbeit und die allmählich erwiesene freundliche Un-
terstützung bestens dankend.

Herrn Professor Dr. F. WILK, Vorstand des Instituts
für Organische Chemie, sage ich hiermit für das
selbst **Meinen lieben Eltern** die herzlichste

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Professor Dr.F. WILLE im Institut für Organische Chemie der Universität München ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.F. WILLE,

möchte ich für sein großes Interesse an dieser Arbeit und die allzeit erwiesene freundliche Unterstützung bestens danken.

Herrn Professor Dr.R. HUISGEN, Vorstand des Instituts für Organische Chemie, sage ich Dank für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsübersicht

	Seite
Theoretischer Teil	1
I. Einleitung	1
II. Darstellung des Diäthynyl-ketons	1
III. Rhodanovinyl-äthynyl-keton	8
IV. Der Thio-malon-dialdehyd	12
V. Eine neue Synthese des Mucondialdehyds	15
Zusatz	21
VI. Das Verhalten des Propinals in alkoholischen Lösungen in Gegenwart von sauren und basi- schen Katalysatoren	21
1.) Die Darstellung der Acetale des Propinals	21
2.) Über das Methylhalbacetal des Propinals	23
3.) Eine neue Darstellung von Tetra-meth- oxy- und Tetra-äthoxy-propan	25
Zusätze:	
a.) Oxydative Dimerisation von Acetalen des Propinals	27
b.) Addition von Propinal-dimethylacetal an Styrol	27
VII. Über eine neue Klasse von Acetylenalkoholen	29
VIII. Versuche zur Darstellung von Triäthynyl- methan	32
1.) Die Umsetzung von Propinaldiacetat mit Grignardverbindungen	32
2.) Darstellung von 3,3-Dichlorpropin-1 und Umsetzung desselben mit Acetylen-grignard	34
3.) Versuche zur Darstellung und Umsetzung von Penta-3-chlor-1,4-diin.	35
Experimenteller Teil	36
Literaturverzeichnis	I-III
Zusammenfassung	IV

Theoretischer Teil.

Einleitung

Gegen Ende der dreissiger Jahre setzte eine starke Entwicklung auf dem Gebiet der Acetylenchemie ein. Dabei wurden viele Verbindungen zugänglich, die bisher nur in mühevoller Laboratoriumsarbeit zu erhalten waren. Dazu gehört der Propargylalkohol, der durch seine grösstechnische Darstellung zu einem wohlfeilen Produkt geworden ist. Die vorliegende Arbeit behandelt einige Probleme und Synthesen, die Propinol oder dessen gut zugängliches Oxydationsprodukt, das Propinal, als Ausgangsmaterial haben.

Darstellung des Diäthynyl-ketons.

Acetylenverbindungen, bei denen in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe eine Dreifachbindung steht, sind seit langem bekannt. Handelt es sich bei der Acetylenbindung um eine endständige Äthyngruppe, so zeichnen sich diese Verbindungen durch große Reaktionsfähigkeit aus. Zwei in den letzten Jahren eingehend untersuchte Beispiele sind Propinal und Butinon. Bisher scheint es aber noch nicht mit Erfolg versucht worden zu sein eine Carbonylgruppe mit zwei Äthyngruppen zu verknüpfen. Es war nicht sicher, ob das Diäthynylketon, der Grundkörper der eben erwähnten Verbindungsklasse, sich überhaupt würde darstellen lassen. Propinal, das nur eine Äthyngruppe enthält, ist schon bei Zimmertemperatur nur begrenzt haltbar.

Propinal und Butinon werden vorteilhaft durch Oxydation der Alkohole Propinol und Butinol erhalten. Daher erschien es auch aussichtsreich zur Synthese des Diäthynyl-ketons vom entsprechenden Alkohol, dem Diäthynyl-carbinol, auszugehen.

Vor einiger Zeit hatte sich bereits R. Krieger (1) mit dieser Verbindung beschäftigt. Er erhielt sie aus dem Propinal durch Umsetzung mit Acetylen-magnesium-bromid in ätherischer

Lösung. Die Ausbeuten waren schlecht. In neuerer Zeit wurde dieser Alkohol auf etwas anderem Wege von E.R.H. Jones u.a. (2) dargestellt. Nach einer von diesen Autoren entwickelten Methode kann man, wenn in Tetrahydrofuran gearbeitet wird, ziemlich reines Äthynyl-mono-magnesium-bromid erhalten. Dieses setzten sie mit Ameisenester um und erhielten Diäthynyl-carbinol. Da uns die Nacharbeitung dieser Methode in der Ausbeute nicht befriedigte, wandten wir uns wieder dem von R. Krieger gefundenen Verfahren zu. Es war eine große Zahl von Versuchen notwendig, um die Ausbeute bei diesem Verfahren wesentlich zu verbessern und damit die Grundlage für Untersuchungen mit Diacetylen-carbinol als Ausgangsstufe zu schaffen. Im folgenden sollen kurz die aufgetretenen Probleme und ihre Lösungen beschrieben werden.

Bei den ersten Versuchen, Diäthynyl-carbinol darzustellen, traten bereits bei der Bereitung der Acetylen-grignard-lösung Schwierigkeiten auf. Bei Temperaturen unter ca. 30° begann Äthyl-magnesium-bromid aus seiner Lösung in Tetrahydrofuran im Zulaufgefäß auszukristallisieren und den Zulauf zu verstopfen. Weiter trat infolge ungenügend schneller Vermischung der Reaktionspartner starke Überhitzung an der Eintropfstelle ein, was zu einer erheblichen Verharzung führte. Wir haben deshalb die auf Seite 36 beschriebene und auf Seite 37 abgebildete Apparatur entwickelt, die es uns ermöglichte, solche Schwierigkeiten zu beseitigen und die eine relativ einfache Durchführung der Versuche gestattete.

Es wurden in absolutem Äther, Benzol und Tetrahydrofuran Versuche durchgeführt. Tetrahydrofuran war das günstigste Lösungsmittel, da hier, wie bereits E.R.H. Jones (loc.cit.2) berichtete, im wesentlichen nur Acetylen-mono-magnesium-bromid entsteht. Bei den früher beschriebenen Darstellungsverfahren enthalten die Lösungen beträchtliche Mengen an Acetylen-di-magnesium-bromid. Dessen Umsetzung mit Propinal führt u.a. zu dem auf Seite 87 beschriebenen Okta-1.4.7-triin-3.6-diol. Die Bildung längerkettigerer Polyacetylen-alkohole aber verschlechtert die Ausbeute an Diäthynyl-

carbinol. Zwar konnten wir Kettenverlängerungen nie ganz unterbinden. Durch Arbeiten bei großer Verdünnung, intensivem Vermischen und Temperaturen um -10° wurden jedoch Bedingungen gefunden, die diese unerwünschten Reaktionen auf ein erträgliches Maß reduzierten.

Das Einhalten eines bestimmten Verhältnisses von Propinal zu Acetylen-mono-magnesium-bromid erwies sich ebenfalls als sehr wichtig. Wir fanden, daß auch eine zu große Konzentration an Propinal die oben erwähnte Bildung der Polyacetylenalkohole weitgehend begünstigt. Schon eine Änderung des Verhältnisses Propinal zu Acetylen-grignard von 3 : 8 auf 4,5 : 8 unterdrückte bis auf wenige Prozente die Bildung von Diäthynyl-carbinol.

Weiter zeigte sich, daß ein Erwärmen auf Zimmertemperatur nach beendeter Reaktion zu starker Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches führt. Wir haben deshalb unter Eiskühlung mit verdünnter Ammonchloridlösung hydrolysiert. Im Zuge der weiteren Aufarbeitung konnte das Lösungsmittel durch Destillation bei Normaldruck nicht abgetrennt werden, da bei den notwendigen Temperaturen Explosion eintrat. Eine Trennung im Hochvakuum war nicht möglich, da hier der Alkohol mit übergang. Wir haben deshalb bei einem Druck von ca. 15 - 20 mm und einer Badtemperatur bis zu 45° C gearbeitet, konnten dabei aber nicht verhindern, daß sich der Alkohol teilweise unter Schwarzfärbung zersetzte. Aus dem schwarzen Rückstand konnte dann relativ reines Diäthynyl-carbinol im Hochvakuum abdestilliert werden. Unsere besten Ausbeuten betrugen 67 %, bezogen auf eingesetztes Propinal.

Diäthynyl-keton versuchten wir anfangs durch Oxydation mit aktivem Braunstein (3) in Aceton aus Diäthynyl-carbinol zu erhalten. Es ist dies eine relativ milde Methode, die z.B. von J. Attenburrow u.a. (loc.cit. 3) bei Synthesen in der Vitamin A-Reihe verwendet wurde. Bohlmann und Mannhardt (4) fanden, daß die Acetylenbindung dabei nicht angegriffen wird. Nach der Oxydation enthielt das Aceton eine Substanz, die noch ein weißes Silbersalz gab (Äthinwasserstoff) und

die Schleimhäute sehr stark reizte. Wie wir später feststellten, sind dies Eigenschaften des Diäthinyll-ketons. Es gelang uns jedoch nicht, das Keton zu isolieren, denn beim vorsichtigen Destillieren im Vakuum trat heftige Explosion ein. In Analogie zum Propinal war zu erwarten, daß Diäthinyll-keton sehr empfindlich gegen Brönsted-Basen ist. Bei der Oxydation entsteht aus dem Braunstein Manganhydroxyd. Dieses dürfte mit die Ursache für die explosive Zersetzung gewesen sein. Wegen dieser Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung haben wir versucht, die Dehydrierung des Alkohols nach einer anderen Methode durchzuführen.

Wir versuchten nun die von Wille und Jaffer (5) entwickelte Methode zur Darstellung von Propinal aus Propinol aufgrund der sehr ähnlich gelagerten Problemstellung auf die Oxydation von Diäthinyll-carbinol zu übertragen.

Zu einer vorgelegten Lösung von Propinal in verdünnter Schwefelsäure wird, unter starkem Rühren und Einhalten bestimmter Reaktionstemperaturen, eine Chromsäure - Schwefelsäure-Lösung getropft. Das Wesentliche ist, daß der gebildete Aldehyd sofort der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels durch Abdestillieren entzogen wird. Heftiges Rühren und vor allem das Durchleiten eines mäßigen Luftstromes beschleunigen diesen Vorgang. Den Aldehyd fängt man in tiefgekühlten Fallen auf.

Wegen der großen Unbeständigkeit des Diäthinyll-ketons und wegen der Unbeständigkeit von Diäthinyll-carbinol in stark saurem Medium mußte das Verfahren abgeändert werden. Wir haben verdünnte Schwefelsäure vorgelegt und dazu eine wässrige Lösung von stöchiometrischen Mengen Natriumchromat und Diäthinyll-carbinol getropft. Dadurch konnte vermieden werden, daß der Alkohol, der sehr schnell oxydiert wird, längere Zeit der Säure ausgesetzt war und daß ein größerer Überschuß Chromsäure auf Diäthinyll-carbinol oder bereits gebildetes Keton einwirken konnte. Die günstigsten Reaktionsbedingungen, wie Druck, Temperatur, Dephlegmator-Temperatur und Zulaufgeschwindigkeit, wurden empirisch ermittelt. Die

Ausbeuten betragen bei optimalen Bedingungen ziemlich konstant 70 %.

Diäthynyl-keton ist, in Analogie zum Propinal, eine farblose, die Schleimhäute äußerst stark reizende Flüssigkeit. Das Keton verfärbt sich bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten gelb bis schwarz und ist auch im Eisschrank nur wenige Stunden haltbar. Längere Zeit kann es nur bei Temperaturen unter -80°C gelagert werden, aber auch dann färbt es sich langsam gelb. Wir konnten es im Wasserstrahlvakuum nicht unzersetzt destillieren. Es verbrennt explosionsartig und verpufft beim Erhitzen unter starker Rußentwicklung. Daher konnten wir auch keine zuverlässige Elementaranalyse erhalten. Es ist äußerst empfindlich gegenüber Basen. Bei der Zugabe von Natronlauge oder von organischen Basen, wie Pyridin oder Piperidin zersetzt es sich unter stark exothermer Reaktion stürmisch. Mit Silbernitrat gibt es ein weißes Silbersalz und mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin in starker Verdünnung einen roten, amorphen Niederschlag. In Wasser ist es nur wenig löslich. Zur Reinigung haben wir die Substanz in einem geschlossenen System bei Temperaturen unter -80°C und einem Druck von etwa 10^{-3} mm fraktioniert kondensiert und anschließend mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Das IR-Spektrum ist bandenarm und zeigt nur die charakteristischen Absorptionen.

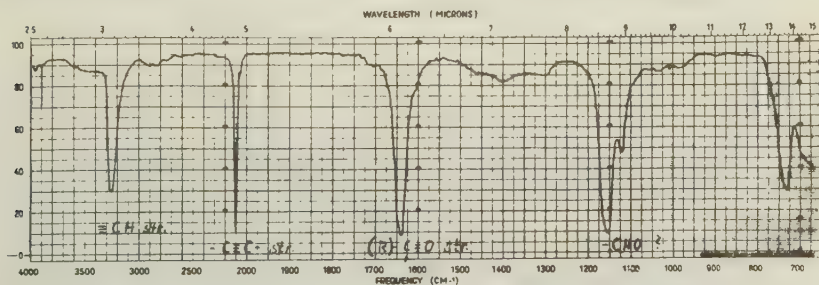
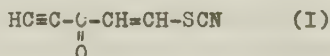


Abb. 1

Zur weiteren Charakterisierung haben wir von der Chemie des Propinals und des Butinons her bekannte Reaktionen versucht zu übertragen.

Die beiden eben genannten Verbindungen lagern ein Molekül Rhodanwasserstoffsäure an, wobei die Rhodanogruppe in β -Stellung zur Carbonylgruppe tritt. Auch Diäthynyl-keton lagert bei Temperaturen unter 0° ein Molekül Rhodanwasserstoffsäure an. Das dabei gebildete Äthynyl-rhodanovinyl-ke-ton (I)



ist eine fast farblose, kristalline Substanz, die sich aus wenig Alkohol umkristallisieren läßt. Das IR-Spektrum zeigt Ähnlichkeit mit dem des Rhodano-acroleins.

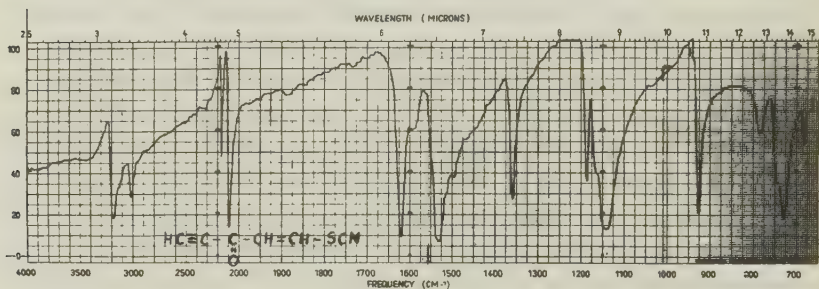


Abb. 2

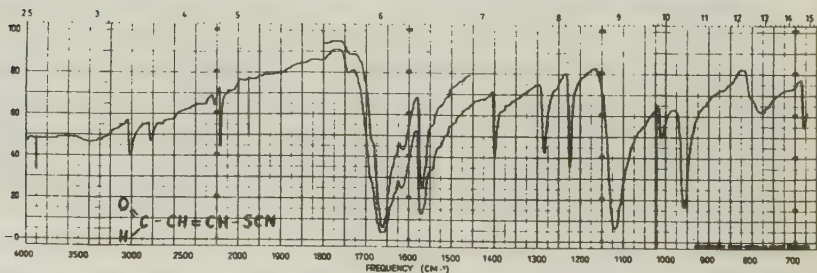
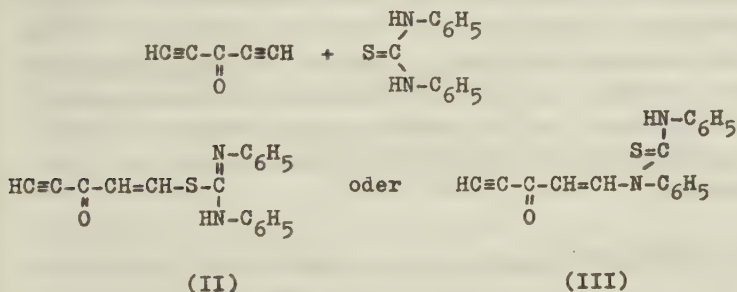


Abb. 3

Unser Versuch, ein zweites Molekül Rhodanwasserstoffsäure zu addieren und zum Di-rhodanovinyl-ke-ton zu gelangen, schlug fehl.

Diäthynyl-ke-ton gibt mit Selencyanwasserstoffsäure ein hellgelbes, kristallines Produkt, das wahrscheinlich dem Selencyano-acrolein entspricht. Seine Unbeständigkeit jedoch entzog es einer exakten Analyse. Wir haben vergeblich versucht, Isocyansäure an Propinal und Butinon anzulagern. Das gleiche negative Ergebnis hatten wir beim Diäthynyl-ke-ton.

Diäthynyl-ke-ton lagert bei Zimmertemperatur ein Molekül N,N'-Diphenyl-thioharnstoff an. Dabei wird ein schön kristallines, haltbares, gelbes Produkt gebildet. Das IR-Spektrum zeigt, daß der Thioharnstoff an einer Acetylenbindung angelagert wird. Ob dabei eine =CH-S- (II) oder =CH-N<(III)-Bindung ausgebildet wird, konnten wir noch nicht entscheiden. Beim Propinal werden nach unveröffentlichten Versuchen von F. Wille (6) beide Möglichkeiten realisiert.



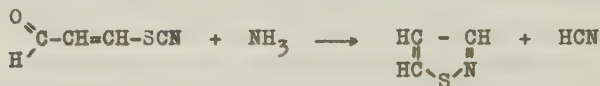
Eine Anlagerung von zwei Molekülen N,N'-Diphenyl-thioharnstoff an ein Molekül Keton wurde nicht beobachtet.

Jedoch nicht alle Reaktionen des Propinals ließen sich auf Diäthynyl-ke-ton übertragen. So gelang es uns nicht, die beim Propinal in guten Ausbeuten verlaufenden direkten

Umsetzungen mit Piperidin, Hydroxylamin, Anilin und Anilinchlorhydrat zu kopieren. Der Grund dafür war stets die überaus große Basenempfindlichkeit des Diäthynyl-ketons. Auch bei der Reaktion mit Guanidin-hydrochlorid, die im Falle des Propinals in guten Ausbeuten zum 2-Amino-pyrimidin führt, konnten wir kein einheitliches Produkt isolieren.

Rhodanovinyl-äthynyl-keton

Rhodano-acrolein bildet mit flüssigem Ammoniak, unter Austritt von Blausäure, Isothiazol (7).



Wir haben versucht, diese Reaktion auf Äthynyl-rhodanovinyl-keton zu übertragen, um dabei zum Äthynyl-isothiazol zu gelangen. Tatsächlich konnten wir in schlechter Ausbeute eine Substanz isolieren, deren Analyse auf Äthynyl-isothiazol stimmt. Sie hatte den charakteristischen Geruch der Isothiazole; das IR-Spektrum zeigte neben den Äthinbanden weitgehende Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Isothiazols.

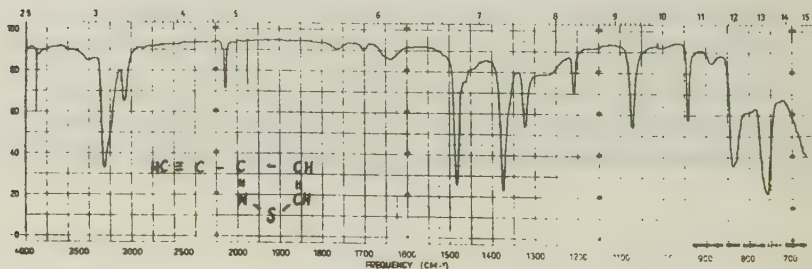
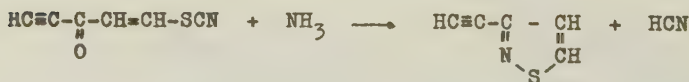


Abb. 4

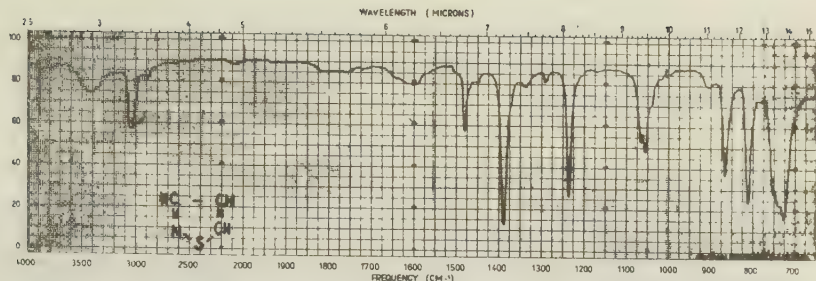
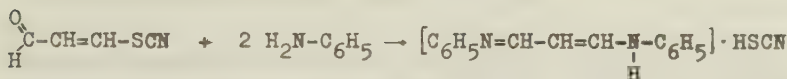
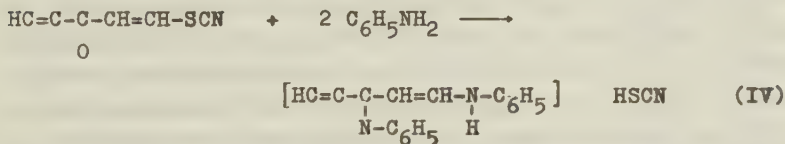


Abb. 5

Rhodano-acrolein reagiert mit aromatischen Aminen unter Abspaltung der Rhodanogruppe und Bildung von sehr gut kristallisierenden vinylhomologen Amidiniumsalzen (8).



Wir haben versucht, diese Reaktion auf Äthynyl-rhodanovinylketon zu übertragen, um eventuell zur Verbindung (IV) zu gelangen.



Tatsächlich erhielten wir in relativ guten Ausbeuten eine kristalline, gelbe Substanz. Die Elementaranalyse zeigte jedoch, daß nur ein Molekül Anilin addiert worden war. Gleichzeitig wurde Blausäure abgespalten, wie wir durch die Bildung von Silbercyanid nachwiesen. Bezüglich der Konstitution der entstandenen Verbindung erhielten wir aus dem IR-Spektrum interessante Aufschlüsse.

Die Absorption der $-\text{C}=\text{CH}$ Gruppe bei 2100 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}$ -Streckungsschwingung monosubstituierter Acetylene) und bei 3190 cm^{-1}

mit 3000 cm^{-1} ($\equiv\text{C-H}$ Streckungsschwingung) fehlen, während die der $>\text{C=O}$ Gruppe bei $1630 - 1650\text{ cm}^{-1}$ stark ausgeprägt noch vorhanden sind.

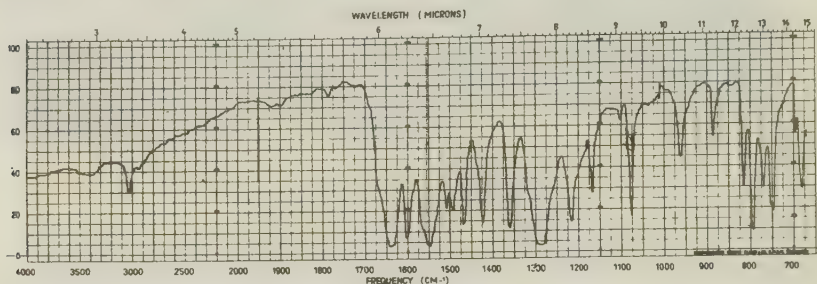
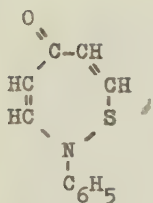


Abb. 6

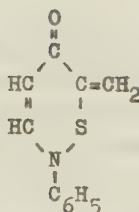
Bei der Umsetzung von Rhodanovinyl-äthynyl-keton mit Ammoniak bzw. Anilin erfolgt wahrscheinlich als erster Schritt die Substitution des Cyanid-Ions durch die Stickstoffbase. Im Falle des Ammoniaks entsteht dabei vermutlich ein primäres Amin, das intramolekular mit der Carbonylgruppe zur Schiff'schen Base, dem Isothiazol, weiter reagiert. Beim Anilin würde dabei als Zwischenprodukt ein sekundäres Amin entstehen, das einer Schiff'schen Basenbildung nicht mehr befähigt ist, das jedoch mit der zweiten Äthingruppe des Moleküls reagieren kann. Es ist dabei schon aufgrund der Elementaranalyse anzunehmen, daß eine Ringverbindung entsteht. Bell und Mitarbeiter beobachteten bei anderer Gelegenheit eine ähnliche intramolekulare Ringbildung (9). Es ist dabei möglich, daß sich ein Siebenring oder ein heterocyklischer Sechsring mit einer exocyclischen Vinylgruppe bildet.





(V)

oder



(VI)

Vergleicht man nun die beiden erwähnten Reaktionen mit den bekannten Reaktionen des Rhodano-acroleins, so findet man, wie schon oben erwähnt, nur im Falle des Ammoniaks volle Übereinstimmung.

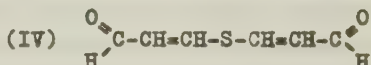
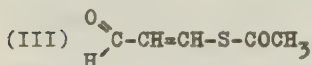
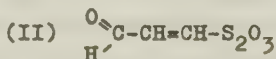
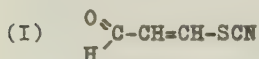
Anilin läßt sich in der oben beschriebenen Verbindung (V oder VI) durch andere primäre Amine, wie tert. Butylamin, 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin und Hydrazin ersetzen. Bei der Umsetzung mit Hydrazin erhält man unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff ein glashartes, unlösliches, gelbes Polymerisat. Mit tert. Butylamin entsteht eine schön kristallisierte, hellgelbe Verbindung (VII), die bei $131,5^\circ \text{C}$ unzersetzt schmilzt. Wir haben auch versucht, VII direkt aus Äthynyl-rhodanovinylketon darzustellen. Es trat jedoch auch bei tiefen Temperaturen und starker Verdünnung mit abs. Äther Polymerisation zu schwarzen, teerartigen Verbindungen ein. VII gibt mit Cadmiumchlorid in alkoholisch-wässriger Lösung ein schwer lösliches Produkt, das weder durch Umkristallisieren noch durch Sublimieren gereinigt werden konnte. Die Elementaranalyse spricht für die Anlagerung von 2 Molekülen Cadmiumchlorid an eine Molekel der Verbindung VII. Die optische Untersuchung gab ein gegenüber der Ausgangsverbindung (VII) verändertes IR-Spektrum, während das UV-Spektrum in Lösung nicht verändert wurde. Wahrscheinlich ist die komplexe Verbindung so instabil, daß sie in alkoholischer Lösung in ihre Ausgangsprodukte zerfällt. Die Verbindung VII gibt mit Methyljodid nach mehrtägigem Stehen ein Onium-Salz. Das UV-Spektrum dieses Salzes ist mit dem der Ausgangsverbindung in alkoholischer Salzsäure sehr ähnlich. Wir glauben deshalb, daß in dieser Verbindung 4-bindiger Stickstoff vor-

liegt.

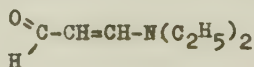
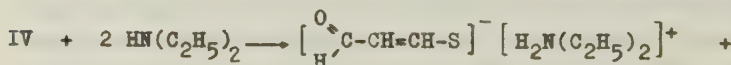
Setzt man VII mit 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin um, so entsteht eine rote Verbindung, die sich mit tiefer Blaufärbung in Alkalilösungen löst. Beim Neutralisieren verschwindet die blaue Farbe. Die Reaktion ist beliebig oft wiederholbar.

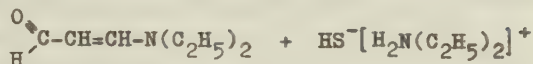
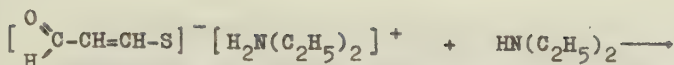
Der Thio-malondialdehyd.

Untersuchungen von Additionsreaktionen des Propinals führten zu stabilen Verbindungen, die man als Derivate des Thio-malondialdehyds betrachten kann. So erhält man z.B. durch Addition von Rhodanwasserstoffsäure das schon oben erwähnte Rhodano-acrolein (I) (10), von Thiosulfat Thiosulfato-acrolein (II) (11), von Thioessigsäure S-Acetyl-thio-malondialdehyd (III) (12) und von Schwefelwasserstoff Diaacroleinsulfid (IV) (13).



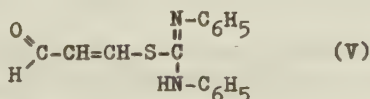
Wir hielten es deshalb für möglich, daß auch Salze des Thio-malondialdehyds und eventuell sogar der freie Aldehyd oder polymere Formen davon darzustellen sein würden. Ein geeignetes Ausgangsmaterial schien uns das Diaacroleinsulfid (IV) zu sein. Es spaltet mit Diäthylamin im Überschuß unter energischer Reaktion Schwefelwasserstoff ab, dabei entsteht Diäthylamino-acrolein. Wir nahmen an, daß die Schwefelwasserstoffabspaltung über mehrere Zwischenstufen verläuft, wobei intermediär Thio-malondialdehyd entsteht, den man unter entsprechend milden Bedingungen sollte isolieren können.





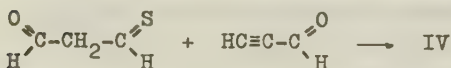
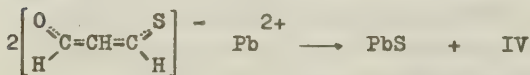
Beim Zusammengeben äquimolarer Mengen Diäthylamin und Propinal beobachteten wir in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur eine langsame Abnahme der basischen Reaktion, also ein Verschwinden des freien Amins. Schwefelwasserstoff-Entwicklung fand aber nicht statt, wie die negative Reaktion mit Nitroprussidnatrium zeigte. Die rote FeCl_3 -Reaktion der Lösung deutete auf eine Bildung von Diäthylamino-acrolein hin. Versetzte man die Lösung mit Silbernitrat, so fiel ein gelbes Silbersalz, mit Bleinitrat ein gelbes Bleisalz und mit Quecksilberchlorid ein weißes Quecksilbersalz aus. Der Bleiniederschlag wurde nach kurzem Stehen unter Bleisulfid-Bildung schwarz. Diese Reaktionen zeigten, daß in der Lösung eine neue Verbindung gebildet worden war. Möglicherweise handelte es sich dabei um den gesuchten Aldehyd. Es gelang uns aber nicht diese Verbindung durch Einengen der Lösung zu isolieren, wir erhielten dabei nur Zersetzungsprodukte. Nun versuchten wir einen anderen Weg.

Propinal addiert N,N'-Diphenyl-thioharnstoff unter Bildung eines Thioäthers (14) (V).



Wir fanden, daß sich diese Verbindung in flüssigem Ammoniak unter Bildung von N,N'-Diphenyl-guanidin und einem Ammoniumsalz spaltet. Dieses Salz, das sich gleich nach der Darstellung in Wasser und Alkohol klar löst, verliert sehr bald unter Abspaltung von Ammoniak seine Löslichkeit. Wie die Analyse zeigte, ist es das Ammoniumsalz des Thio-malondialdehyds.

Der freie Thioaldehyd läßt sich aus der angesäuerten Lösung des Ammoniumsalzes mit Äther ausziehen. Man erhält dabei eine himbeerrote Lösung, die zunächst klar ist, sich aber schon nach kurzer Zeit milchig trübt, schließlich fällt ein fast farbloses amorphes Produkt aus. Die frisch hergestellte ätherische Lösung gibt eine smaragdgrüne Färbung mit alkoholischer FeCl_3 -Lösung. Schüttelt man die ätherische Lösung mit einer wässrigen Lösung von FeCl_3 , so wird dieses reduziert. Jodlösung wird rasch entfärbt. Die ätherische Lösung reagiert sauer, sie gibt ein gelbes Silber- und Bleisalz, wie wir es nach der Reaktion des Diacroleinsulfid mit Diäthylamin erwartet hatten. Läßt man eine wässrige Suspension des gelben Bleisalzes einige Stunden stehen, so färbt sich das Salz unter Bildung von Bleisulfid schwarz. Aus dem getrockneten, schwarzen Rückstand läßt sich mit Methanol Diacroleinsulfid extrahieren. Als Vinylhomologes der Thioameisensäure enthält der Aldehyd eine Mercaptogruppe. Er reagiert rasch mit Propinal unter Bildung von Diacroleinsulfid.



Durch Einengen der Lösung konnten wir den freien Aldehyd nicht isolieren, da er sich sofort durch Polymerisation zersetzt. Beim Vergleich mit dem von Hüttel (15) gefundenen Malondialdehyd und dessen Salzen zeigt sich, daß der Thio-malondialdehyd wesentlich instabiler ist. Thio-malondialdehyd und sein Ammoniumsalz absorbieren im UV langwelliger als ihre Sauerstoffhomologen.

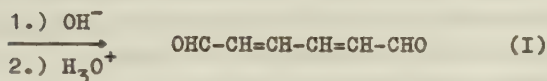
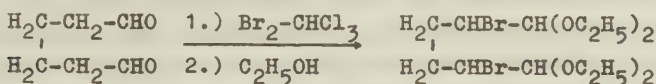
	λ max
Thio-malondialdehyd	267,5 m μ
Ammoniumsalz	335 m μ
Malondialdehyd	244 m μ
Natriumsalz	267,5 m μ

Eine neue Synthese des Mucondialdehyd.

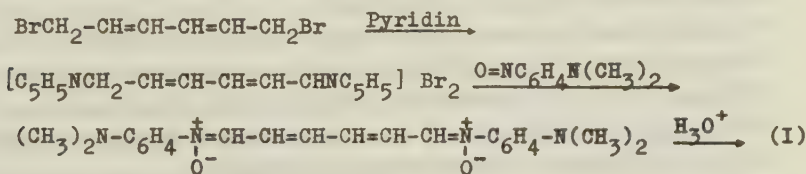
Der Mucondialdehyd (I) ist, obwohl man ihn schon seit 26 Jahren kennt, bisher eine noch wenig erforschte Verbindung geblieben. Der Grund für das mangelhafte Interesse an dieser an und für sich interessanten Verbindung dürfte in seiner schwierigen Zugänglichkeit zu finden sein.

Bisher sind 3 verschiedene Wege zu seiner Darstellung aufgezeigt worden:

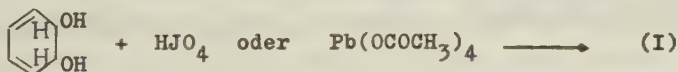
1.) F.G. Fischer und K. Löwenberg (16)



2.) P. Karrer, C.H. Eugster und S. Perl (17)



3.) M. Nakajima, I. Tomida, A. Hashizume und S. Takei (18)



Für präparative Zwecke ist jedoch nur das erstere der drei Verfahren zu gebrauchen. Der Engpaß liegt hierbei bei der Beschaffung des Adipindialdehyds.

Wir haben versucht, ob der Weg zum Mucondialdehyd über das Hexadiindiol gangbar sein würde. Hexadiindiol ist durch die Arbeiten von W. Reppe (19) eine bequem und gut zugängliche Substanz geworden. Man erhält es durch Oxydation von Propinol mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupfer-I-chlorid

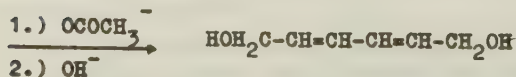
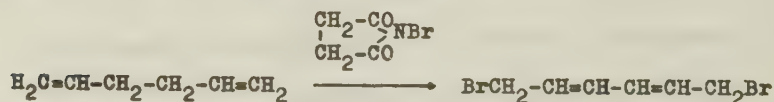
in fast quantitativer Ausbeute.

Zur Oxydation gingen wir von der Tatsache aus, daß primäre Alkohole mit einer Doppelbindung in 2.3-Stellung sich in guten Ausbeuten zu Aldehyden dehydrieren lassen. Als Oxydationsmittel wird dabei häufig normaler oder auch besonders "aktiver" Braunstein (loc.cit 3) verwendet.

Anwendung findet diese Art von Oxydation vielfach bei Synthesen von Polyenaldehyden. Beispielsweise benützen Attenburrow und Mitarbeiter (loc.cit 3) dieses Verfahren zur Synthese von Vitamin A oder Bohlmann und Mannhardt (loc. cit 4) zur Darstellung von Tridecatetraen-diin über den entsprechenden Aldehyd aus trans, trans-Matricarianol. Desgleichen läßt sich Vitamin A (20)(21) und Vitamin A₂ (22) nach dieser Methode zum Aldehyd oxydieren. Dementsprechend durften wir erwarten, daß dieses Verfahren, angewendet auf Hexadien-1.4-diol-1.6, zum Mucondialdehyd führt.

Hexadiendiol wurde zuerst von Prévost (23) aus dem Hexa-2.4-dien-1.6-dibromid über das Diacetat durch Verseifen desselben dargestellt. Fp: 106,5° C.

P. Karrer und W. Ringli (24) erhielten ihn aus dem 1.6-Dibrom-hexadien-2.4 durch Verseifung über das Diacetat. Sie stellten das 1.6-Dibrom-hexadien-2.4 durch Bromieren von Diallyl mit Bromsuccinimid her. Die Autoren fanden, daß dabei eine zweimalige Umlagerung stattfindet.



Die jüngste bekannte Arbeit darüber ist von E.B. Bates, E.R. H. Jones und N.C. Whiting (25). Sie stellten das trans-trans-Isomere durch Reduktion von Hexadiindiol mit Lithiumaluminiumhydrid her. Fp: 105,5° - 106,5° C.

Zur Hydrierung verwendeten wir den von H. Lindlar (26) angegebenen für Halbhhydrierungen von Acetylenen besonders geeigneten Kontakt, Es handelt sich hierbei um einen Palladium-Katalysator mit Calciumcarbonat als Träger, der mit Blei teilweise vergiftet ist. Seine Selektivität bei der Hydrierung von Acetylenverbindungen ist, wie wir an dem Beispiel des Propinols testen konnten, sehr groß. Lange Zeit gelang es uns nicht Hexadiindiol mit dem oben beschriebenen Katalysator direkt zu hydrieren, obwohl wir weitgehend gereinigte Ausgangsprodukte einsetzten.

Wir haben deshalb versucht, den Acetylenalkohol in das Diacetat überzuführen. Dies gelang uns durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen p-Toluolsulfosäure. Der Ester ist eine schön kristallisierte, farblose Verbindung vom Fp: 34° C. Er läßt sich gut aus Ligroin (40° - 80°) umkristallisieren. Dabei fällt er oberhalb seines Schmelzpunktes als später kristallisierendes gelbes Öl, unterhalb jedoch in langen Nadeln aus. Mit dem Lindlar-Kontakt nimmt er anfangs rasch Wasserstoff auf, aber nach kurzer Zeit schon tritt Stillstand ein. Wir konnten nie mehr als etwa 50 % des zur Hydrierung zum Hexadiindiol notwendigen Wasserstoffs anlagern. Erst als wir beim Umkristallisieren darauf achteten, daß der Ester unterhalb 34° C und somit kristallin ausfiel (was am besten durch Umkristallisieren aus Petroläther 30° - 50° gelang), erhielten wir ein Präparat, das in kurzer Zeit die erforderliche Menge Wasserstoff aufnahm. Nach der Aufnahme von 2 Mol trat Stillstand ein. Die Hydrierung wurde in Methanol oder Äthanol durchgeführt, wobei stets eine schwache Erwärmung, verbunden mit einer Gelbfärbung, auftrat. Eine nähere Untersuchung der Hydrierungsgeschwindigkeit ergab, daß sie einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist, wie aus Abb. 7 ersichtlich ist. Die Wasserstoffaufnahme beträgt jedoch bei tieferen (15° C) und höheren (35° C) Temperaturen 2 Mol.

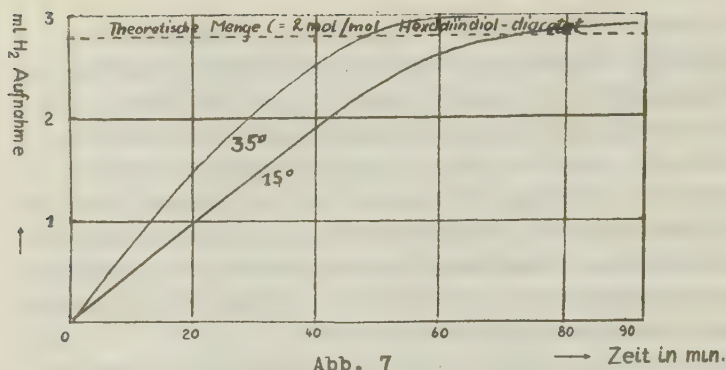


Abb. 7

Ohne das Hexadiindiol-diacetat zu isolieren, wurde mit alkoholischer Natronlauge in der Kälte verseift. Nach dem Neutralisieren der überschüssigen Lauge mit Kohlensäure wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es blieb ein gelbes Öl zurück, dessen IR-Spektrum sich im Wesentlichen nicht von dem bei der direkten Hydrierung (siehe unten) erhaltenen Produkt unterschied.

Bei weiteren Versuchen gelang es uns, auch Hexadiindiol direkt mit dem oben beschriebenen Lindlar-Kontakt (loc.cit 26) zu hydrieren. Als Lösungsmittel bei der Hydrierung verwendeten wir anstelle von Alkohol Wasser; die Menge Katalysator wurde beibehalten. Nach Aufnahme der theoretisch zu erwartenden Menge Wasserstoff wurde die Geschwindigkeit der Reaktion wesentlich kleiner und kam bei einigen Versuchen sogar zum Stillstand.

Zur Oxydation mit Braunstein gingen wir von dem oben beschriebenen Hydrierungsprodukt von Hexadiindiol-diacetat aus. Das nach der Verseifung erhaltene gelbe Öl wurde, in viel Aceton gelöst, mit einem großen Überschuß an aktivem Braunstein (loc.cit. 3) 18 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wurde durch Zentrifugieren vom Braunstein getrennt und das Aceton im Teilvakuum abgezogen. Es blieb eine zum Teil kristalline, dunkelbraune Substanz zurück, die sich im Wasserstrahlvakuum bei Temperaturen über $60^\circ C$ sublimieren ließ. Es bildeten sich dabei hellgelbe, das Licht stark brechende,

derbe Nadeln von Mucondialdehyd. Dieser färbte, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben, selbst noch in großer Verdünnung Eiweiß intensiv braun und zeigte mit Alkali sofort eine tiefbraune Verfärbung. Der Schmelzpunkt lag nach zweimaligem Sublimieren bei 120° C. Die Ausbeute bei unserem Versuch betrug etwa 20 % der Theorie. Sie dürfte sich aber noch wesentlich verbessern lassen. Die Oxydation des Mucondialdehyds mit Peressigsäure führte zur trans-trans-Muconsäure (27).

Für den Mucondialdehyd sind drei verschiedene stereoisomere Formen möglich: cis-cis, cis-trans und trans-trans. Alle drei Formen sind in letzter Zeit von M. Nakajima und Mitarbeiter (28) kristallin erhalten worden. Ihre Schmelzpunkte sind: trans-trans 121° C, cis-trans 59° C, cis-cis 99° C. Ihre Konstitution wurde durch Oxydation mit Peressigsäure bzw. mit Perbenzoesäure zu den entsprechenden Muconsäuren bewiesen.

Wir hatten gehofft, den cis-cis Mucondialdehyd zu erhalten, denn nach Angaben in der Literatur (29) sollten bei der katalytischen Halbhhydrierung von Acetylenbindungen mit Lindlar-Kontakt cis-Olefine entstehen.

Die Stereospezifität der Hydrierung mit Lindlar-Kontakt scheint aber für die k o n j u g i e r t e Diacetylenbindung nicht mehr zu gelten. Zwar hat Crombie (loc.cit. 29) bei der Hydrierung von Nona-2.4-diin-carbonsäure-1-methylester nur die cis-cis-Verbindung erhalten. Andererseits isolierten jedoch L. Audier, G. Dupont und R. Dulou (30) bei der partiellen Hydrierung von Octa-2.7-dimethyl-3.5-diin-2.7-diol ein Gemisch, das neben 70 % der cis-cis Form auch 18 % von der trans-trans Form enthielt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in unserem Falle der eingesetzte Alkohol ein Gemisch von verschiedenen stereoisomeren Formen gewesen ist.

Bei der Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte erhielten wir eine Verbindung, die im Eisschrank kristallisierte. Trans-trans-Hexadiendiol, das bei $106,5^{\circ}$ C schmilzt (loc.cit. 23, 24, 25), konnten wir daraus nicht isolieren. Wir vermuteten,

daß ein Gemisch der stereoisomeren Verbindungen vorlag und haben deshalb versucht, durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht in die hochschmelzende trans-trans Form umzulagern. UV- und IR-Spektrum zeigten jedoch nach mehrstündigem Belichten keinerlei Änderung. Würde ein cis-Olefin vorliegen, so sollte bei der Bestrahlung Umwandlung nach trans eintreten, (31)(32) was im UV-Spektrum zu erkennen wäre (loc.cit.31) Die Mucondialdehyd z.B. zeigen die selbe Lage der Absorptionen, aber verschieden große Extinktionen (loc.cit. 28).

Der Diäther des 1.6-Diäthoxy-2.4-diens absorbiert bei 228 m μ bei einer Extinktion von 26800. Unsere Verbindung absorbiert bei der selben Wellenlänge, allerdings mit einer wesentlich geringeren Extinktion. Wenn analoge Verhältnisse zum Mucondialdehyd vorliegen, so würde das auf einen cis-cis- bzw. cis-trans-Alkohol hinweisen. Wenn wir bei der Oxydation nur den trans-trans-Mucondialdehyd erhielten, so könnte eine Umlagerung bei der Dehydrierung oder im Zuge der weiteren Aufarbeitung erfolgt sein. Es ist bekannt, daß solche Umlagerungen sehr leicht erfolgen (loc.cit. 31, 32)(33)(34).

Das IR-Spektrum unseres Aldehyds ist bis auf eine Absorption bei 1460 cm⁻¹ mit dem von Nakajima (loc.cit. 28) gemessenen Spektrum des trans-trans-Mucondialdehyds identisch. Es ist möglich, daß die japanischen Autoren keinen ganz reinen Aldehyd vorliegen hatten.

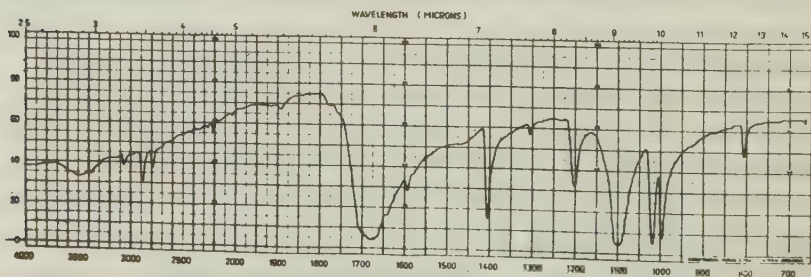


Abb. 8

Zusatz:

Wir haben auch noch versucht, auf direktem Wege vom Hexadiindiol durch eine säurekatalysierte Umlagerung zum Mucon-dialdehyd zu gelangen. Ähnliche Umlagerungen wurden schon des öfteren beobachtet und in letzter Zeit von M.B. Green (35) eingehender untersucht.

Hexadiendiol-diacetat konnten wir bei starker Verdünnung und Temperaturen von 70° - 80° C mit Schwefelsäure zum Adipin-dialdehyd umlagern. Beim Hexadiindiol wurde nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Das Verhalten des Propinals in alkoholischen Lösungen
in Gegenwart von sauren und basischen Katalysatoren⁺⁾

1.) Die Darstellung der Acetale des Propinals:

Das einzige bisher beschriebene Acetal des Propinals ist das Diäthylacetal. Zu seiner Darstellung geht man nach Claisen (36) vom Acrolein aus, das über sein Dibromid in das Acetal des 2.3-Dibrompropionaldehyds übergeführt wird. Aus diesem wird schließlich mit alkoholischer KOH Bromwasserstoff abgespalten.

Da inzwischen das Propinal selbst gut zugänglich geworden ist, und wir außerdem an hochsiedenden Acetalen dieses Aldehyds für synthetische Zwecke interessiert waren, haben wir die Möglichkeit seiner Acetalysierung untersucht.

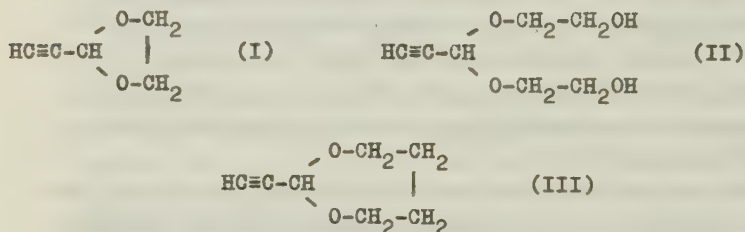
Bereits bei Zimmertemperatur tritt in einer 1n-wässrigen salzsauren Lösung, die 50 % Äthanol enthält, Acetalbildung ein. Der stechende Geruch des Aldehyds verschwindet nach einiger Zeit und man kann durch Ätherextraktion das schon durch seinen Geruch erkennbare Diäthylacetal erhalten. Die Verwendung von Chlorwasserstoff als Katalysator verbietet sich beim Arbeiten in wasserfreiem Äthanol, da sich dieser an die Dreifachbindung anlagert. Wir haben deshalb p-Toluol-

⁺⁾ Hierunter werden Säuren und Basen im Brönsted'schen Sinn verstanden.

sulfosäure verwendet.

Zur Darstellung der Acetale wurden die entsprechenden sauren alkoholischen Lösungen unter Rückfluß erhitzt, die p-Toluolsulfosäure neutralisiert und anschließend fraktioniert destilliert. Auf diese Weise konnten Dimethyl-, Diäthyl-, Di-propyl- und Diisopropyl-acetal dargestellt werden. Bei den längerkettigen Alkoholen Butanol, Äthylenglykol und Butylenglykol mußte das im Laufe der Reaktion entstehende Wasser entfernt werden. Dies geschah unter Verwendung von Benzol als Schlepptomittel. Der Einfluß der Verzweigung war deutlich zu beobachten. Beim Isopropanol wurden die Ausbeuten schlechter, tert. Butanol bildete kein Acetal mehr.

Wie oben erwähnt, haben wir auch die Acetalbildung mit Glykol und Butylenglykol untersucht. Im ersten Fall erhielten wir zwei Acetale: Das cyclische Acetal (I) und das Diglykolacetal (II). Mit Butylenglykol entstand nur das cyclische Acetal (III).



Die erhaltenen Acetale gaben die für das Vorhandensein von Äthin-wasserstoff charakteristischen Fällungen mit Silbernitrat und Kupfer-I-chlorid. Ebenso ist die Äthinbindung aus dem IR-Spektrum durch die Absorptionen bei 3300 cm^{-1} und $2140\text{ bis }2100\text{ cm}^{-1}$ ($\equiv\text{CH}$ bzw. $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Streckungsschwingungen) erkennbar. Ein breites Absorptionsmaximum bei $1150\text{ bis }1060\text{ cm}^{-1}$ zeigt die Gegenwart von Ätherbindungen an. Bemerkenswert ist, daß das cyclische Glykolacetal im Vergleich zu den anderen Acetalen schwingungsarm ist.

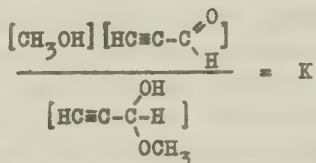
2.) Über das Methylhalbacetal des Propinal:

Versetzt man Propinal mit der fünffachen Menge Methanol, so beobachtet man nach etwa 3 bis 5 Minuten eine Wärmetönung. Die Temperatur steigt um etwa 25°C an. Auch das Verdünnen mit Äthanol, Propanol und Isopropanol ist mit einer Wärmetönung verbunden. Ihre Größe nimmt aber in dieser Reihenfolge ab. Beim tert. Butanol tritt keine Erwärmung mehr auf. Wenn man die methanolische Propinallösung unter Verwendung einer wirksamen Kolonne (ca. 30 theor. Böden) fraktioniert, so kann man eine bei 80°C unter Normaldruck übergehende Fraktion erhalten, deren Zusammensetzung Propinal zu Methanol etwa 1:2 ist. Bei Druckänderung verschiebt sich die Zusammensetzung zu Gunsten des Methanols. Die Fraktion ist farblos, riecht stechend und gibt die charakteristische Kupfer-I-Fällung wie das Propinal.

Messungen der Brechungsindices ergaben für die einzelnen Ansätze verschiedene Werte, die zwischen $n_D^{20,5}$: 1,3725 und n_D^{20} : 1,3900 lagen (zum Vergleich: Methanol = n_D^{20} : 1,3294, Propargylaldehyd = n_D^{20} : 1,4147).

Die Untersuchung des IR-Spektrums dieser bei 80°C siedenden Fraktion zeigt noch deutlich die $\text{C}=\text{O}$ Streckungsschwingung β -ungesättigter Aldehyde in der Gegend von 1705 cm^{-1} bis 1680 cm^{-1} , die $\text{C}-\text{H}$ Streckungsschwingungen bei 2900 cm^{-1} bis 2700 cm^{-1} (2 Banden) und weitere, für aliphatische Aldehyde charakteristische Banden, bei 1440 cm^{-1} bis 1325 cm^{-1} (37). Die $\text{C}-\text{H}$ Deformationsschwingungen, die für alle Aldehyde bei etwa 975 cm^{-1} bis 780 cm^{-1} liegen, sind nur bei 975 cm^{-1} bis 870 cm^{-1} vorhanden. Auch die $-\text{C}\equiv\text{C}-$ Streckungsschwingung monosubstituierter Acetylene ist scharf bei 2140 cm^{-1} bis 2100 cm^{-1} , während die $\equiv\text{CH}$ Streckungsschwingung mit der Streckungsschwingung der freien OH -Gruppen bei 3700 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} zu einer breiten Bande verwachsen ist. Außerdem tritt eine sehr starke Absorption bei 1100 cm^{-1} und 1075 cm^{-1} bis 1025 cm^{-1} auf, ein Gebiet, das für $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Gruppierungen charakteristisch ist.

Nach einer Untersuchung von M. Goilav (38) wird das UV-Spektrum des Propinals in alkoholischen Lösungen verändert. Die charakteristische C=O Bande bei $\lambda = 290 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 1,1$) verschwindet. Dies ist nach K.L. Wolf und W. Herold (39) ein Kennzeichen für die Bildung von Halbacetalen. Demnach handelt es sich hier um die Bildung eines Gleichgewichtes zwischen Propinal und seinem Halbacetal, entsprechend der folgenden Gleichung:



Die große Wärmetönung und auch die Stabilität (siehe unten) sprechen dafür, daß das Methanol der beste Halbacetalbildner unter den Alkoholen ist.

Die Halbacetalbildung ist hier auch theoretisch verständlich, wenn man den Propargylaldehyd mit dem Chloral vergleicht, das auch eine Halbacetalbildung zeigt. An Stelle des durch Chlor negativierten Kohlenstoffs tritt in unserem Fall das durch s-p-Hybridisierung negativierte C-Atom der Acetylenbindung.

Die Halbacetalbildung von Propinal mit Methanol ist von präparativer Bedeutung; denn das Halbacetal ist im Gegensatz zum Propinal lagerfähig. Da die methanolische Lösung dieselben Reaktionen wie der Aldehyd gibt, kann sie an seiner Stelle verwendet werden.

Während Propinal sich bei Zimmertemperatur in wenigen Tagen zu einer tiefbraunen Flüssigkeit polymerisiert und auch bei 4° C nur begrenzt haltbar ist, verändern sich die mit Methanol versetzten Propinallösungen, die in vielen Fällen den Aldehyd ersetzen können, beim Stehen bei Zimmertemperatur über mehrere Wochen und beim Stehen bei 4° C im Laufe von Monaten überhaupt nicht. Lösungen in anderen Alkoholen, z.B. tert. Butanol sind nicht stabil.

3.) Eine neue Darstellung von Tetra-methoxy- und Tetra-äthoxy-propan:

Bei unseren Untersuchungen haben wir eine Addition von Alkoholen an die Dreifachbindung in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie p-Toluolsulfosäure, und auch in ihrer Abwesenheit nie beobachten können. Diese Verhältnisse änderten sich, sobald wir zu den alkoholischen (Methanol und Athanol) Propinallösungen eine Base fügten. Als solche haben wir die tert. Basen Triäthylamin, Dimethylanilin, Pyridin und Triphenylphosphin verwendet. Primäre und sekundäre Basen sind unzuverlässig, da andere Untersuchungen gezeigt haben, daß diese sich selbst in β -Stellung an den Aldehyd anlagern.

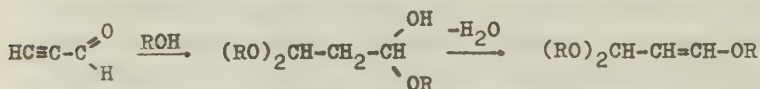
Gibt man zu einem Gemisch Propinal-Methanol nach dem Abklingen der kurz nach dem Vermischen auftretenden Wärmetönung eine Base in katalytischen Mengen, so tritt eine weitere Erwärmung auf, wobei sich das Gemisch mäßig rot verfärbt. Der Aldehydgeruch und die Acetylenreaktionen verschwinden. Es läßt sich im Wasserstrahlvakuum bzw. im Feinvakuum eine Fraktion abdestillieren, die sich trotz Eiskühlung schnell über gelb rot verfärbt. Eine nochmalige Destillation ergab eine Fraktion vom K_{p35} : 76° bis 77° C, die anfangs farblos war, sich jedoch auch im Eisschrank sehr schnell verfärbte. n_D^{20} : 1,4289.

Das IR-Spektrum zeigt deutlich die Abwesenheit der Acetylenbindung, die verschiedenen Acetalbanden im Gebiet von 1190 cm^{-1} bis 1032 cm^{-1} sind stark ausgeprägt. Deutlich tritt eine Absorption bei 1675 cm^{-1} auf, die nach Mo. Murry und Thomson (40) einer "stretching vibration" des Typs $\text{RHC}=\text{CHR}_1$ (trans) entspricht. Auch die "out of plane $=\text{CH}$ deformation vibration" für disubstituierte Äthylene bei 990 cm^{-1} bis 965 cm^{-1} ist vorhanden, ebenso die "in plane $=\text{CH}$ deformation vibration" bei 1310 cm^{-1} bis 1290 cm^{-1} .

Aufgrund dieser Ergebnisse darf mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß es sich hierbei um das bereits von M.

Goilav (loc.cit. 38) vermutete Methoxy-acrolein-dimethyl-acetal handelt und zwar in der trans-Form. Die Ausbeuten an gereinigtem Produkt betrugen ca. 15 %. Die Werte der Elementaranalyse sind wegen der Schwierigkeiten bei der Reindarstellung und wegen der geringen Haltbarkeit nicht sehr genau.

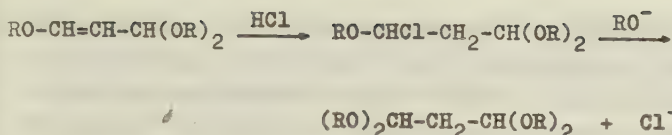
Die Acetalbildung verläuft im basischen Medium nach folgender Gleichung:



Bei den oben beschriebenen Versuchen, Propinal mit Methanol unter basischen Bedingungen umzusetzen, hatten wir die geringen Ausbeuten auf die vom Katalysator, ebenfalls beschleunigte Polymerisation im Destillationskolben zurückgeführt. Um dessen Wirkung auszuschalten, haben wir neutralisiert. Leitet man bis zur sauren Reaktion des Gemisches Chlorwasserstoff ein und neutralisiert nach einigem Stehen mit Natriummethylat, so erhält man beim Aufarbeiten nicht mehr das Methoxy-acrolein-acetal. Wir isolierten jetzt in einer Ausbeute von 46 % das Tetra-methoxy-propan vom K_{p22} : $76,8^\circ - 76,9^\circ$ C. Entsprechend entstand bei der Verwendung von Äthanol Tetra-äthoxy-propan. Diese Verbindung wurde erstmals durch Addition von Orthoameisensäureester an die entsprechenden Vinyläther dargestellt (41).

Die Wirkung der untersuchten basischen Katalysatoren ist hinsichtlich der Ausbeute verschieden. Die besten Ergebnisse erzielten wir mit Pyridin.

Es gelang auch den Weg aufzufinden, auf dem diese Verbindungen entstehen. Wir fanden, daß man Tetra-alkoxy-propan nicht erhält, wenn man die Neutralisierung des Katalysators mit p-Toluolsulfosäure oder Essigsäure durchführt. Die Verwendung von Chlorwasserstoff erwies sich als notwendig, ebenso die Neutralisation mit Natriumalkoholat. Daraus folgt, daß das primär gebildete Alkoxy-acrolein-acetal Chlorwasserstoff addiert. Dabei wird der sehr reaktionsfähige α -Chloräther gebildet, der mit zugefügtem Natriumalkoholat in das Tetra-alkoxy-propan übergeht.



Diese Annahme wurde auch durch folgendes Experiment bestätigt: Nach einer Vorschrift von L. Claisen (loc.cit. 36) haben wir etwas Äthoxy-acrolein-diäthylacetal hergestellt und in absolutem Alkohol mit HCl-Gas versetzt. Dabei bildet sich der oben erwähnte α -Chloräther. Dann wurde mit Natriumäthylat neutralisiert. Bei der Aufarbeitung konnten wir Tetra-äthoxy-propan isolieren. Eine Umsetzung von β,β -Dichlor-propionaldehyd-acetal mit Natriummethylat führte nicht zum Tetra-methoxy-propan.

Zusätze:

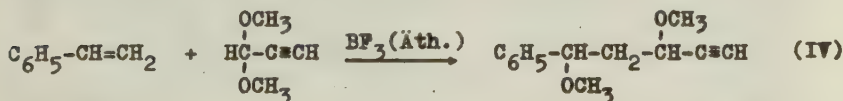
a) Oxydative Dimerisation von Acetalen des Propinals.

Analog der Darstellung von Hexadiindiol (siehe Seite 15) wurden Propinal-dimethylacetal und Propinal-diäthylacetal dimerisiert. Dabei entstanden in mäßigen Ausbeuten Acetale des Hexadiindials. Es sind dies hochsiedende, farblose Öle, die bei Temperaturen um 0°C ziemlich lange haltbar sind.

b) Addition von Propinal-dimethylacetal an Styrol.

Nach Arbeiten von J.W. Copenhaver (42) können Dimethylacetale von α - β -Acetylenaldehyden an Olefine angelagert werden. Als Katalysator wird u.a. Bortrifluorid (Bortrifluoridätherat) verwendet. Dabei wird der Aldehydkohlenstoff an die Doppelbindung addiert unter Abwanderung einer Methoxygruppe in die β -Stellung.

Wir haben versucht das Propinal-dimethylacetal an Styrol anzulagern. Als Katalysator verwendeten wir Bortrifluoridätherat. Wir hatten gehofft die Verbindung IV zu erhalten.



Bei der Aufarbeitung des Versuches konnten wir bei Kp_{16} : $71^{\circ} C$ in schlechten Ausbeuten ein fast farbloses Öl isolieren. Das IR-Spektrum zeigte, daß die freie Acetylengruppe noch vorhanden war, jedoch an Stelle der Äthergruppen ($>C-O-CH_3$) fanden wir eine Carbonylgruppe (1685 cm^{-1}). Im Zuge der Aufarbeitung hatten wir das Reaktionsgemisch zur Zerstörung des Katalysators mit Wasser geschüttelt; dabei scheint eine Verseifung eingetreten zu sein.

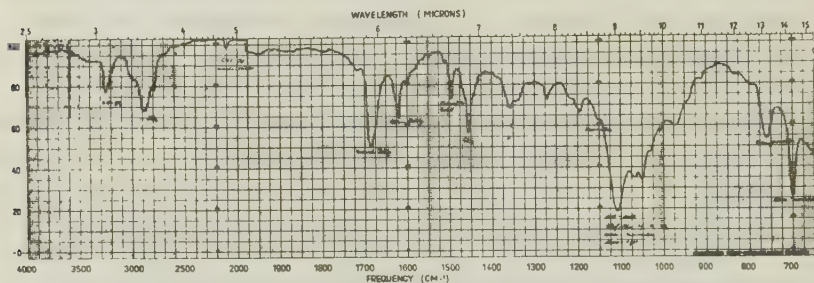


Abb. 9

Die oben beschriebene Substanz gab mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin einen tiefroten kristallinen Niederschlag. Im IR-Spektrum dieser Verbindung fehlen die Carbonyl-Absorptionsbande (Hydrazonbildung) und die Absorptionen der Acetylen-Gruppe. Dafür finden sich Absorptionen der -NH- und vor allem der -CH=CH- Gruppe bei 3260 cm^{-1} und bei 3075 cm^{-1} . Letzteres deutet auf eine Addition eines zweiten Moleküls 2.4-Dinitrophenylhydrazin an die Acetylenbindung hin.

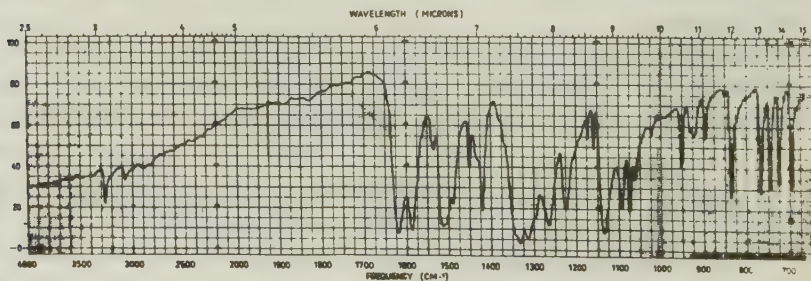
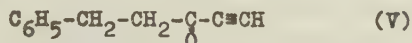


Abb. 10

Auch die Elementaranalyse weist auf die Kondensation und die Addition je eines Moleküls 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin an die bei der Umsetzung von Styrol mit Propinal-dimethyl-acetal erhaltene Verbindung hin.

Wir diskutieren deshalb für die erhaltene Verbindung folgende Formel:

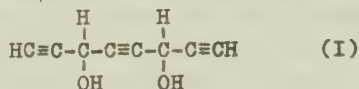


Diese Verbindung könnte die oben beschriebenen Reaktionen geben.

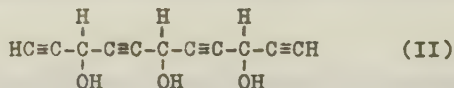
Über eine neue Klasse von Acetylenalkoholen

Die Umsetzung von Propinal mit Acetylen-grignard in Tetrahydrofuran (siehe Seite 2) wurde von uns noch näher untersucht, da wir erwarteten noch andere Umsetzungsprodukte zu finden. Als wir die Mengenverhältnisse vom Propinal zu Acetylen-mono-magnesium-bromid von 3 : 8 auf 4,5 : 8 abänderten, trat wie schon erwähnt, eine wesentliche Verringerung der Ausbeute an Diäthynyl-carbinol ein. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des eben erwähnten Alkohols erhielten wir einen festen, schwarzen Rückstand. Aus diesem ließ sich durch Ätherextraktion eine farblose Verbindung vom Fp: 92°C und der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ isolieren. Sie war wasserlöslich und gab ein weißes Silbersalz. Bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle als Katalysator nahm sie 6 Mol Wasserstoff auf. Die Molekulargewichtsbestimmung (Gefrierpunktserniedrigung

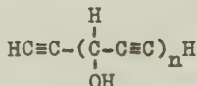
in Benzol nach Beckmann) ergab ein, der obigen Formel entsprechendes, Molgewicht von 134. Das IR-Spektrum zeigt die für die Acetylschwingungen charakteristischen Absorptionen bei 2100 cm^{-1} bis 2140 cm^{-1} und bei 3300 cm^{-1} . Daraus folgt für die Konstitution die Formel:



Dieselbe Verbindung erhielten wir auch durch Umsetzung von Acetylen-di-magnesium-bromid in Äther mit Propinal. Der bei der Ätherextraktion verbleibende schwarze Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht. Dabei erhielten wir eine weitere, farblose Verbindung vom Fp: 147°C . Sie hatte die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ und gab mit Silbernitrat eine weiße Fällung. Bei der katalytischen Hydrierung wurden 8 mol Wasserstoff aufgenommen. Demnach dürfte ihr die Formel (II) zukommen.



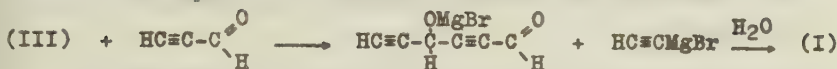
Diese beiden Alkohole stellen zwei weitere Glieder der homologen Reihe



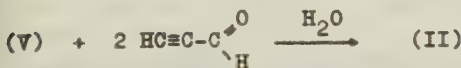
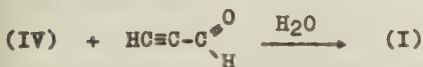
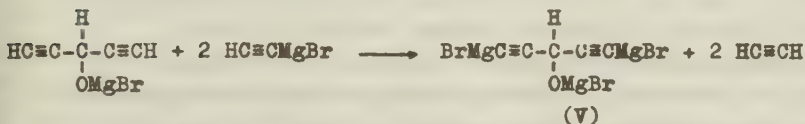
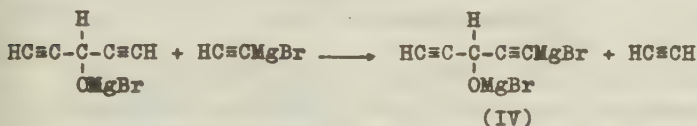
dar.

Die Bildung dieser homologen Reihe aus Acetylen-mono-magnesium-bromid und Propinal in Tetrahydrofuran kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

a) Durch Umgrignardierung entsteht aus Propinal eine Verbindung (III), die mit weiterem Propinal zum Okta-1.4.7-triis-3.6-diol (I) oder, durch Wiederholung der Umgrignardierung, zu länger-kettigen Polyacetylenalkoholen führt.



b) Bereits gebildetes Diäthynyl-carbinol wird grignardiert. Dabei können entweder eine oder beide Acetylengruppen reagieren. Es entstehen die Verbindungen (IV) bzw. (V), die mit weiterem Propinal zu Okta-1.4.7-triin-3.6-diol bzw. dem Undeca-1.4.7.10-tetrain-3.6.9-triol reagieren.



Wie schon erwähnt, führt auch die Umsetzung von Acetylen-di-magnesium-bromid mit Propinal zu (I).



Versuche zur Darstellung von Triäthynyl-methan.

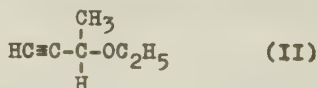
1.) Die Umsetzung von Propinaldiacetat mit Grignardverbindungen.

Verbindungen, die an einem C-Atom drei Acetylengruppen tragen, können durch Umsetzung von Chlorkohlensäureester oder Diäthyl-carbonat mit entsprechendem Acetylen-grignardverbindungen erhalten werden. Auf diesen Weg haben zuerst G.I. Jositzsch und V.I. Lebedew (43) aufmerksam gemacht und so das Tri-propinyl-carbinol (I) dargestellt.



Wir hielten es für möglich, daß auch bifunktionelle Acetylenverbindungen des Typs $\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{+1}{\underset{+2}{\text{C}}}-\text{H}$ mit geeigneten Substituenten $+_1$ und $+_2$ bei der Umsetzung mit Acetylen-grignard unter Bildung von Triäthynyl-methan reagieren können.

Geminale Dialkoxyverbindungen scheinen nicht geeignet zu sein. M. Grard (44) erhielt aus dem Propinal-diäthylacetal durch Umsetzung mit Methyl-magnesium-bromid lediglich den Isobutiny-l-äthyl-äther (II).

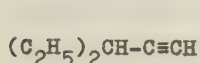


Wenig untersucht ist bisher das Verhalten der geminalen Diacetate. Nach unveröffentlichten Versuchen von P. Wille und Lisenkötter setzt sich das Benzyliden-diacetat mit Phenyl-magnesium-bromid zu Acetophenon, Benzhydrol und Triphenyl-methan um. Entsprechend gibt Propinal-diacetat mit Phenyl-magnesium-bromid Acetophenon, Phenyl-acetoxy-propin und Diphenyl-propin (III).

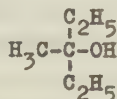


Wir haben diese Versuche nachgearbeitet und konnten sie bestätigen.

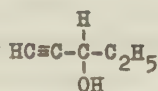
Als wir aber das Athyl-magnesium-bromid mit Propinal-di-acetat umsetzten, suchten wir vergeblich nach dem Diäthyl-propin (IV), Wir fanden lediglich die Alkohole 3-Methyl-pentan-3-ol (V) und 1-Pentin-3-ol (VI).



(IV)

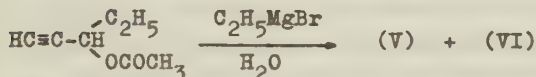
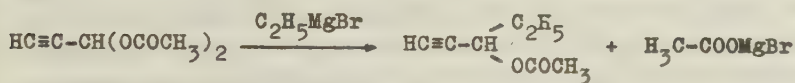


(V)



(VI)

Sie dürften nach folgenden Gleichungen entstanden sein:



Da die Siedepunkte der Alkohole (V) und (VI) sehr ähnlich sind, gelang eine Trennung durch Destillation nicht.

(Nach Reformatzki (45) für (V) Kp_{765} : $122^\circ - 123^\circ C$; nach Lespieau (46) für (VI) Kp_{761} : $125^\circ C$).

(V) konnte durch Überführung in das Chlorid abgetrennt und identifiziert werden. Dazu wurde das Gemisch mit annähernd der gleichen Menge konz. Salzsäure ausgeschüttelt. Der tert. Alkohol (V) ging dabei in das wasserunlösliche Chlorid über, während der sec. Alkohol (VI) in Lösung blieb und aufgrund seines Silbersalzes nachgewiesen werden konnte.

Obwohl nach diesen Ergebnissen der Weg zum Triäthynyl-methan über das Propinal-diacetat durch Umsetzung mit Acetylen-grignardverbindungen wenig aussichtsreich erschien, haben wir doch eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung ausgeführt. Wir setzten sowohl das Mono- als auch das Di-acetylen-magnesium-bromid ein und arbeiteten bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen (-15° ; 0° ; $33^\circ C$). Als Lösungsmittel verwendeten wir Benzol, Äther und Tetrahydrofuran.

In keinem Fall kamen wir zu dem gesuchten Triäthynyl-methan. Wurden die Umsetzungen bei 0° bzw. -15° C gemacht, konnte das Ausgangsprodukt weitgehend zurückgewonnen werden, wurden sie bei 33° C gemacht, trat Polymerisation ein. Auch beim Versuch Propinal-diacetat mit Natrium-acetylid bei 0° C umzusetzen, wurde keine Reaktion beobachtet.

2.) Darstellung von 3.3-Dichlorpropin-1 und Umsetzung desselben mit Acetylen-grignard.

Pourrat (47) fand bei der Umsetzung von $\beta\beta$ -Dichlor- α -propen mit Methyl-magnesium-bromid, daß sich neben zahlreichen Nebenprodukten etwas $\beta\beta$ -Dimethyl- α -propen bildet. Wir versuchten deshalb $\beta\beta$ -Dichlor- α -propin darzustellen, um es analog zu den Versuchen von Pourrat mit Acetylen-grignard zum Tri-äthynylmethan umzusetzen. Versuche, das Propinal-diacetat mit Phosphorpentachlorid zu chlorieren, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Wir konnten das Ausgangsprodukt stets nahezu quantitativ zurückgewinnen.

Es wurde deshalb versucht, Propargylaldehyd mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid zu chlorieren. Dabei trat nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion auf, bei der das Reaktionsgemisch schwarz und fest wurde. Durch starke Verdünnung des Propinals konnte diese Verharzung weitgehend verhindert werden. Als günstigstes Verdünnungsmittel erwies sich neben Methylenchlorid und Chloroform trockener Äther. Nach dem Zerstören des überschüssigen Phosphorpentachlorids und des bei der Chlorierung entstandenen Phosphoroxychlorids mit Eiswasser konnte eine wasserhelle, stark lichtbrechende, süßlich riechende Fraktion bei $82,3^{\circ}$ - $82,5^{\circ}$ C abdestilliert werden, die sich bei der Analyse als $\beta\beta$ -Dichlor- α -propin erwies. Daneben entstanden noch weiter chlorierte, höher siedende, instabile Produkte. Die Ausbeute an 3.3-Dichlorpropin-1 betrug 28 % der Theorie.

Es gibt ein farbloses, in Ammoniak unlösliches Silbersalz und ein grünlich gefärbtes Kupfer(I)-Salz. Es ist im Kühl-

schränk über mehrere Monate unzersetzt haltbar. Das IR-Spektrum zeigt deutlich die Acetylen-streckungsschwingungen bei 3300 cm^{-1} und bei 2140 cm^{-1} - 2100 cm^{-1} . Mit Anilin-hydrochlorid erhält man das Dianil des Malondialdehyds, wie zu erwarten.

Als Vorversuch zur Umsetzung von Dichlorpropin mit Acetylen-grignard wurde das Dichlorid mit Äthyl-grignard umgesetzt. Es trat eine heftige Reaktion, trotz Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung ein, das Reaktionsgemisch färbte sich schwarz. Bei der Aufarbeitung konnten nur einige Tropfen einer beim $Kp_{25}: 40^{\circ}\text{ C}$ übergehenden Flüssigkeit erhalten werden, da bei weiterem Erhitzen stürmische Zersetzung des schwarzen Rückstandes eintrat. Das Destillat gab ein Kupfer(I)-Salz, ein in Ammoniak unlösliches weißes Silbersalz und entfärbte Bromwasser.

Aufgrund dieser negativen Ergebnisse haben wir die Versuche auf diesem Wege eingestellt.

3.) Versuche zur Darstellung und Umsetzung von Penta-3-chlor-1.4-diin.

Noch ein dritter Weg schien uns für die Synthese von Tri-äthynyl-methan gangbar zu sein: Nämlich der Versuch Penta-3-chlor-1.4-diin (VII) darzustellen und mit Acetylen-mono-magnesium-bromid umzusetzen.



Diese Verbindung war bisher noch nicht bekannt; es schien uns jedoch möglich, sie über das Diäthynyl-carbinol (siehe Seite 2) darzustellen. Dazu haben wir diesen Alkohol mit Phosphorpentachlorid in Äther umgesetzt. Beim Aufarbeiten erhielten wir eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit mit dem Siedebereich $Kp_{75-60}: 33^{\circ} - 43^{\circ}\text{ C}$. Sie gab ein farbloses, in Ammoniak unlösliches Silbersalz, sie enthielt

Chlor und entfärbte Bromwasser. Wahrscheinlich handelte es sich hier um das gesuchte Penta-3-chlor-1.4-diin. Das Destillat färbte sich schon nach kurzer Zeit dunkelbraun bis schwarz. Es war uns nicht möglich es weiter zu reinigen und zur Analyse zu bringen.

Der Weg zum Triäthynyl-methan ist uns aber auch hier versperrt geblieben. Bei der Umsetzung der oben erhaltenen Flüssigkeit mit Acetylen-mono-magnesium-bromid in Tetrahydrofuran trat Dunkelfärbung ein und beim Versuch, das Reaktionsprodukt im Zuge der Aufarbeitung im Wasserstrahlvakuum zu destillieren, zersetzte es sich stürmisch.

Experimenteller Teil

Diäthynyl-carbinol

Versuchsanordnung: Die Darstellung des Äthyl-magnesium-bromids in Tetrahydrofuran wurde in einem 500 ml Dreihalskolben durchgeführt. Auf dem mittleren Hals war ein KPG Rührverschluß mit Zweiblattrührer, auf dem linken Hals ein Dimrothkühler aufgesetzt. Der rechte Hals trug während der Darstellung der Grignardverbindung ein Zulaufgefäß, nachher wurde an seiner Stelle ein Absaugrohr eingeführt. Um eine längere Berührung der Grignardlösung mit der Luft zu vermeiden (Luftfeuchtigkeit), wurde der Kolbeninhalt in einem geschlossenen System (siehe Abb. 13) durch eine Glasfritte in eine Saugflasche gesaugt. Zwischen Wasserstrahlpumpe und Saugflasche war ein Chlorealciumrohr geschaltet.

Die Umgrignardierung und die Umsetzung mit Propinal wurde in einem 1 1/2-Liter Vierhals-Sulfierkolben durchgeführt (siehe Abb. 11, 12 und 13). Durch den mittleren Hals war ein vierflügeliger KPG-Rührer geführt, der durch ein zusätzliches Kugellager zur Vermeidung unliebsamer Schwingungen des Rührerschaftes sehr hohe Drehzahlen mehrere Stunden aushielt. Da bei normalen Verdünnungen und Temperaturen im Zulaufgefäß Äthylmagnesium-bromid auskristallisierte, verwendeten wir ein

Zulaufgefäß mit Mantel und Kegelventil (siehe Abb. 12). Der Mantel diente als Heizmantel und wurde von einem Höppler-Thermostaten mit 50° warmem Wasser beschickt. Durch den vorderen Schliffstutzen wurde ein Gaseinleitrohr geführt, in das wiederum ein langstockiges Schliffthermometer gesteckt war. Auf dem vierten weitesten Stutzen war ein Rückflußkühler aufgesteckt.

Die beiden oben beschriebenen Reaktionsgefäße waren mit Chlorcalciumröhrchen gegen Eindringen von Feuchtigkeit abgeschlossen. Über sämtliche Öffnungen wurde ein mäßiger Stickstoffstrom geleitet, um ein Eindringen von Luft zu verhindern. Alle eingespannten Glasteile waren in Gummi gelagert. Das Acetylen wurde in einem Turm mit CaCl_2 getrocknet und in einem zweiten Turm über Aktivkohle gereinigt.



Abb. 11

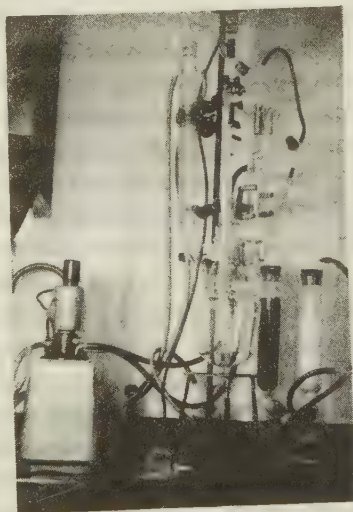


Abb. 12

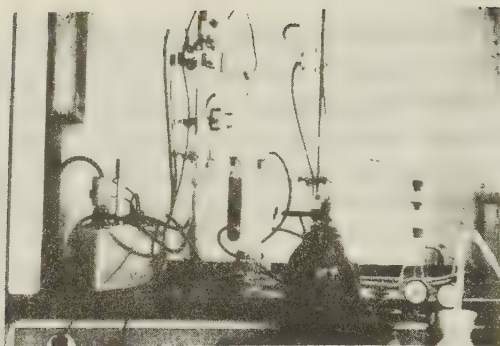


Abb. 13

Versuchsausführung: Zunächst wurden die Ausgangsmaterialien gereinigt. Die Mg-Späne wurden mit Äther gewaschen und bei 120°C getrocknet, das Äthylbromid destilliert und über Calciumchlorid getrocknet. Über Ätznatron vorgetrocknetes Tetrahydrofuran wurde mit Natrium nachgetrocknet und anschließend über etwas Natrium destilliert.

In dem vorher getrockneten Dreihalskolben wurden 29,5 g (1,2 mol) gereinigte Magnesiumspäne und 120 ml trockenes Tetrahydrofuran vorgelegt und ein kleiner Teil von insgesamt 132 g (1,2 mol) Äthylbromid zugegeben bis die Reaktion einsetzte. Den Rest haben wir mit 300 ml Tetrahydrofuran verdünnt und in der üblichen Weise zugetropft. Nach Beendigung des Zulaufs wurde noch $1/2$ Stunde unter Rückfluß gekocht und anschließend der Kolbeninhalt durch die im Trockenschrank bei 120°C getrocknete und noch möglichst warme Filtriervorrichtung in eine Saugflasche gesaugt. (Bei kalten Geräten kristallisierte die Grignardverbindung auf der Filterplatte oder im Ansaugrohr aus.)

Im Sulfierkolben wurden inzwischen 300 ml trockenes Tetrahydrofuran mit Acetylen bei 0°C gesättigt. Dazu ließen wir aus dem geheizten Zulaufgefäß bei Zimmertemperatur die Grignardlösung tropfen. Es trat eine intensive purpurrote Färbung auf und der Kolbeninhalt erwärmte sich. Leichtes Auf-

schäumen zeigte das Entweichen von Athan an. Die rote Farbe verdunkelte bald und nachdem etwa die Hälfte des Athylgrignards zugetropft war, begann Acetylen-mono-magnesiumbromid in schönen, glänzenden Schuppen auszufallen. Während der ganzen Dauer der Umgrignardierung wurde ein nicht zu knapper Acetylenstrom eingeleitet und dabei mit mäßiger Drehzahl gerührt. Nach 6 Stunden war das Zutropfen beendet. Unter Rühren haben wir dann noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur Acetylen eingeleitet.

Zur Umsetzung mit Propinal haben wir den Kolbeninhalt auf -10°C abgekühlt. Unter intensivem Rühren wurden aus dem nun gekühlten Zulaufgefäß 26 g (0,48 mol) frisch bereiteter und mit 40 ml trockenem Tetrahydrofuran verdünnter, trockener Propargylaldehyd zugetropft. Wir achteten darauf, daß die Temperaturen im Kolben nicht über -5°C anstiegen. Nach Beendigung der Zugabe haben wir noch 30 Minuten unter Kühlung weitergerührt.

Zur Hydrolyse trugen wir das noch kalte Reaktionsgemisch portionsweise in ca. 200 ml eisgekühlte Ammoniumchloridlösung ein. Dabei trennte sich eine hellgelbe Tetrahydrofuranschicht ab (Aussalzungseffekt), die abgeschieden und zur Trocknung unter Eiskühlung über Calciumchlorid aufbewahrt wurde. Die wässrige Schicht wurde mehrere Male ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden ebenfalls unter Eiskühlung mit Chlorcalcium getrocknet und dann mit der trockenen Tetrahydrofuran-Schicht vereinigt.

Die Lösungsmittel haben wir im Teilvakuum abgezogen. Reste wurden durch Erwärmen (Badtemperatur bis 45°C) und stärkeres Evakuieren (20 mm) entfernt. Dabei färbte sich der Kolbeninhalt fast schwarz. Dieser wurde anschließend in einem Schwertkolben, dessen Schwert mit Trockeneis gekühlt war, destilliert. Es gingen bei $K_{p_{0,01-0,001}}$: $35-45^{\circ}\text{C}$ 25,4 g farbloses, kristallines Athinyl-carbinol über. Um Explosionen zu vermeiden erwärmten wir bei der Destillation das Wasserbad nur bis 60°C .

Fp: 55°C (nach zweimaligem Sublimieren) in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur (loc.cit. 2)

Ausbeute: 66,1 % der Theorie.

für C_5H_4O ber. C: 75,0 % gef. C: 74,97 %
 MG 80 H: 5,0 % H: 5,22 %

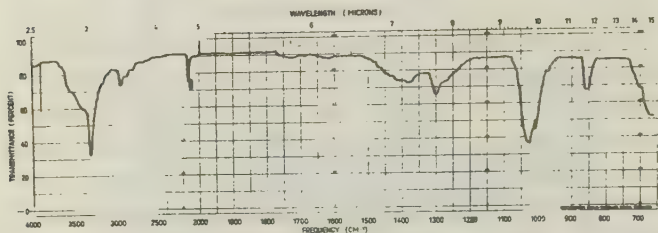


Abb. 14

p-Nitrobenzoesäureester von Diäthynyl-carbinol

0,8 g Diacetylen-carbinol (0,01 mol) wurden in 3 ml reinem Pyridin gelöst und zu einer Lösung von 0,6 g p-Nitrobenzoylchlorid (ca. 0,03 mol) in 3 ml Pyridin gegeben. Dabei trat eine mäßige Wärmetönung auf. Anschließend haben wir noch kurze Zeit erwärmt und dann unter gutem Umrühren in 10 ml dest. Wasser eingetragen. Der Niederschlag wurde noch zur Entfernung eventuell gebildeter Benzoesäure mit wenig Soda-lösung gewaschen und aus Alkohol 2 mal umkristallisiert.

Fp: 120°-121,5° C

für $C_{12}H_7NO_4$ ber. C: 62,9 % gef. C: 62,9 %
 MG 229 H: 3,08 % H: 3,62 %
 N: 6,12 % N: 5,9 %

Der Ester bildet ein weißes, explosives Silbersalz.

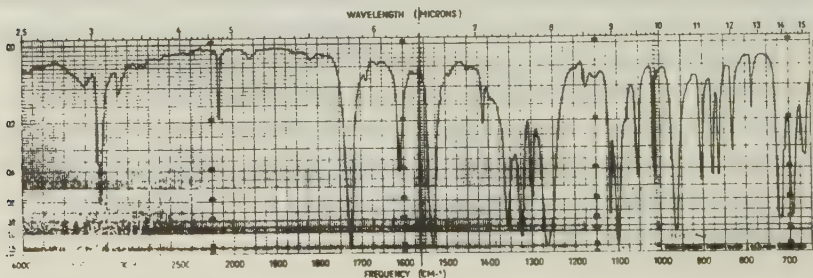


Abb. 15

Acetylierung von Diäthynyl-carbinol

5 g Diäthynyl-carbinol (0,16 mol) mit 0,5 g p-Toluolsulfosäure in 20 ml Essigsäureanhydrid (ca. 0,5 mol) wurden auf dem Wasserbad erwärmt und dann 1 Stunde stehen gelassen und anschließend mit 50 ml Äther verdünnt. Zur Entfernung der Säuren wurde mit wenig Wasser so oft ausgeschüttelt, bis dies neutral blieb. Nach dem Abziehen des Äthers wurde im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Dabei ging bei kontinuierlich ansteigendem Siedepunkt eine farblose Flüssigkeit über. Sie wurde in 6 Fraktionen geteilt. Als letzte, relativ einheitliche Fraktion ging dabei bei K_{p10} : 52°C etwa 1 ml über, die sich bald gelb verfärbte und die wir analysierten.

$n_D^{20,5}$: 1,4398

für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ber. C: 68,8 % gef. C: 66,5 %

MG 122 H: 4,92 % H: 5,4 %

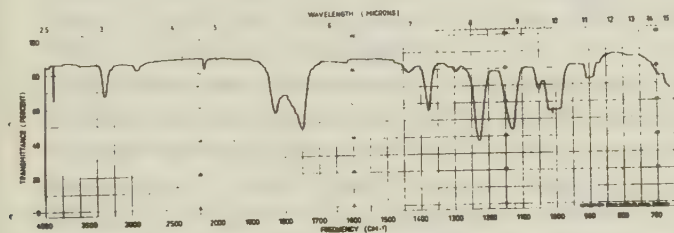


Abb. 16

Oxydation von Diäthynyl-carbinol

a) mit aktivem Braunstein:

In einer Schüttelbirne wurden 2 g Diäthynyl-carbinol, gelöst in 50 ml reinem Aceton (DAB6), mit 8 g aktivem Braunstein (loc.cit. 3) 2 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der Braunstein wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel im Teilvakuum abgezogen. Es blieben fast 2 g dunkler Rückstand, der beim Versuch, ihn zu destillieren, heftig explodierte.

b) mit Chromsäure:

Zur Oxydation wurde mit wenig Abänderung die auf Seite 36 beschriebene Apparatur zur Umsetzung von Propinal mit Acetylen-grignard benützt. Der Rückflußkühler wurde, hier vom Thermostaten gespeist, als Dephlegmator benützt. Das obere Ende davon war über 2 Kältefallen und einem Manometer mit der Vakuumpumpe verbunden. Am Gaseinleitrohr wurde mit einem Gummischlauch eine Kapillare angebracht. Das Zulaufgefäß wurde mit Wasser gekühlt.

Im Reaktionskolben wurden 200 ml 33 prozentige Schwefelsäure vorgelegt. Dazu tropften wir im Verlauf von 40 Minuten eine Lösung von 24 g Pentadiinol (0,3 mol) und 38,8 g Kaliumchromat (0,2 mol) in insgesamt 200 ml Wasser. Die Temperatur im Kolben stieg dabei auf 25° C an. Während des Versuches wurde sehr kräftig gerührt. Die Dephlegmatortemperatur betrug 12° C, der Druck in der Apparatur 17 mm. Nach dem Zutropfen haben wir noch 25 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Die erste Kühlfalle wurde mit Trockeneis, die zweite mit flüssiger Luft gekühlt. Während des ganzen Versuches wurde ein mäßiger Luftstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet.

In der ersten Falle waren nach dem Auftauen zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten. Die obere Schicht, das Diäthynyl-keton begann sich bei Zimmertemperatur über Wasser zu trüben und wurde abgetrennt. Es waren dies 15 g der überaus stechend riechenden Flüssigkeit, die schon bei Zimmertemperatur anfang sich schnell dunkel zu verfärben. Mit Silbernitrat gab sie einen in Ammoniak unlöslichen, farblosen, explosiven Niederschlag, mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin eine dunkelorange bis rote Fällung. Aus der unteren wässrigen Schicht konnten mit Kaliumrhodanid noch 2,45 g Acetylen-rhodanovinylketon (siehe nächster Versuch) gefällt werden. Dies entspricht mindestens weiteren 1,3 g Diäthynyl-keton.

Ausbeute: 16,3 g, d.s. 69,7 % der Theorie.

Zur Reinigung haben wir etwa 3 g Diäthynyl-keton in eine gekühlte (-80° C) Falle gegeben, die über ein Glasrohr mit Dreiweghahn mit einer zweiten Falle, die in flüssige Luft eintauchte, verbunden war. Das System wurde auf 10⁻³ mm eva-

kuiert und verschlossen. Nach 2 Stunden hatten sich etwa 2 g des Ketons in der tiefgeköhlten Falle kondensiert. Dazu wurde eine kleine spatelspitze frisch geglühtes Natriumsulfat gegeben und bei -80°C gelagert. Nach 15 Stunden haben wir die farblose, klare überstehende Flüssigkeit mit einer Kapillare abgesaugt und zur Analyse gegeben.

für $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}$	ber. C: 76,9 %	gef. C: 75,47 %
MG 78	H: 2,56 %	H: 4,18 %

AthinyI-rhodanovinyI-keton

5 g DiäthinyI-keton wurden in 50 ml Wasser und 10 ml Eisessig gelöst. Unter intensivem Röhren und Köhlen mit Eis-Kochsalz-Mischung wurden 6,3 g Kaliumrhodanid, gelöst in 20 ml Wasser zugetropft. Es fiel ein hellgelber Niederschlag, der nach 5 Minuten abgesaugt und sofort mit viel Wasser gewaschen wurde, aus. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator blieben 9,9 g des schon merklich dunkler gewordenen Präparates.

Ausbeute: 77,5 % der Theorie

Fp: (3 mal aus wenig Alkohol umkristallisiert) sintert bei 90°C und schmilzt bei $102^{\circ} - 111,5^{\circ}\text{C}$ unter Dunkelfärbung. Das gereinigte Produkt ist fast farblos.

für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOS}$	ber. C: 52,5 %	gef. C: 52,83 %
MG 137	H: 2,21 %	H: 2,58 %
	N: 10,2 %	N: 10,02 %

AthinyI-selencyanovinyI-keton

Zu 7 ml Eisessig in 50 ml H_2O wurden unter Köhlung mit Eis-Kochsalz-Mischung 7,8 g DiäthinyI-keton gegeben. Dazu wurde unter intensivem Röhren in der Kälte eine Lösung von 14,4 g Kaliumselencyanid in 15 ml Wasser langsam getropft. Sofort begann ein hellgelber Niederschlag auszufallen, der sich langsam zu Kügelchen zusammenballte und sehr schnell dunkler wurde. Es wurde sofort abfiltriert und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen bis das Waschwasser nicht mehr sauer war. Beim Versuch, den Niederschlag im Vakuumexsikkator über Chlorcal-

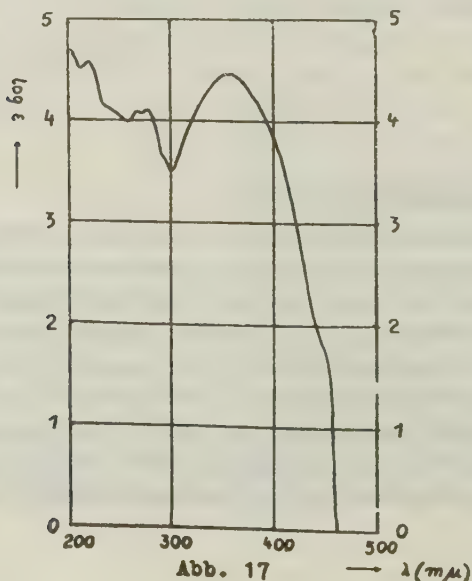
cium zu trocknen, wurde das Produkt sehr schnell dunkel und war nach 15 Stunden fast schwarz. Umkristallisierungsversuche aus Methanol und aus Wasser führten zu keiner stabilen Substanz.

Anlagerung von N,N'-Diphenylthioharnstoff an Diäthynyl-keton

Zu 2 g (ca. 0,01 mol) N,N'-Diphenylthioharnstoff und 10 ml Essigester wurden 0,8 g (0,01 mol) Diäthynyl-keton, gelöst in 5 ml Essigester, gegeben. Der Harnstoff beginnt sich unter intensiver Gelbfärbung zu lösen. Nach 2 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur begann sich beim Umschütteln eine hellgelbe, kristalline Substanz abzuscheiden, die nach kurzer Zeit abfiltriert und mit Essigester nachgewaschen wurde. (sie gab keine Eisen(III)chlorid-Reaktion) Es blieben 400 mg hellgelber Kristalle, die aus Essigester umkristallisiert wurden.

Fp: 115° - 116,5° C.

für $C_{18}H_{14}N_2OS$	ber. C: 70,3 %	gef. C: 70,07 %
MG 306	H: 4,89 %	H: 5,13 %
	N: 9,15 %	N: 9,12 %



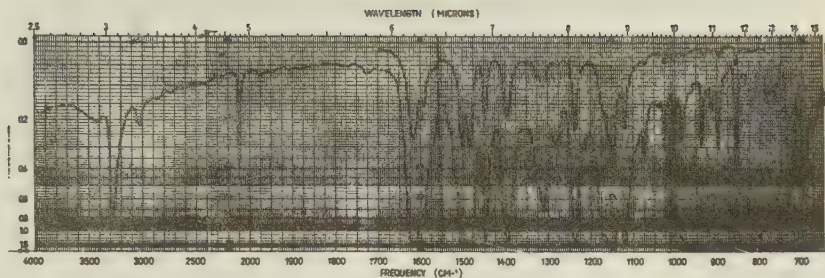


Abb. 18.

Umsetzung von Diphenyl-thioharnstoff-addukt mit Ammoniak

2 g Addukt wurden in ca. 10 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Von der entstandenen gelben Lösung wurde nach kurzer Zeit das Ammoniak im Vakuum abgezogen. Es blieb eine tief gelbe Substanz, die aus Methanol umkristallisiert wurde. Über Nacht wurde im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet.

Fp: 145° C

für N,N'-Diphenyl-thioharnstoff ber.	C: 70,6 %	gef. C: 70,41 %
	H: 5,23 %	H: 5,23 %
	N: 9,1 %	N: 8,4 %

Mischschmelzpunkt mit N,N'-Diphenyl-thioharnstoff: 151° C
(Diphenyl-thioharnstoff: 149° - 150° C)

Äthynyl-isothiazol

2,8 g ungereinigtes Äthynyl-rhodanovinyl-ke-ton wurden in einer Kältefalle zu ca. 30 ml flüssigem Ammoniak gegeben und 13 Stunden bei -80° C gelagert. Es entstand eine schwarzbraune, undurchsichtige Flüssigkeit. Bei Zimmertemperatur ließen wir dann das Ammoniak abdampfen. Es blieb ein schwarzes, zähes Produkt zurück. Die Falle wurde nun auf -80° C gekühlt und, durch ein Glasrohr mit Dreiweghahn, mit einer zweiten kleinen Falle verbunden, die mit flüssiger Luft gekühlt war. Das ganze System wurde belüftet und aufgetaut. Es waren 245 mg eines

gelben schweren Öls neben etwas Wasser übergegangen. Das Wasser wurde mit einer Kapillare vorsichtig abgezogen. Das Öl haben wir mit einem Körnchen Chlorcalcium getrocknet und nach der oben beschriebenen Art noch einmal umkondensiert. Dabei erhielten wir ca. 25 mg einer farblosen, eigenartig riechenden Flüssigkeit. (Der Rest blieb am Chlorcalcium hängen.)

für C_5H_3NS	ber. C: 55,0 %	gef. C: 54,79 %
MG 109	H: 2,77 %	H: 3,02 %

Diäthynyl-keton mit Guanidin-hydrochlorid

5 g Diäthynyl-keton wurden in 50 ml konz. methanolischer Salzsäure gelöst und wegen der dabei auftretenden heftigen Reaktion auf $-80^{\circ}C$ gekühlt. Dazu tropften wir langsam eine Lösung von 6,33 g Guanidin-hydrochlorid in 20 ml Methanol, ebenfalls bei $-80^{\circ}C$. Beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur setzte eine leichte, exotherme Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich dabei über gelb purpurrot. Nach 5 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde im Vakuum das Methanol abgezogen. Zur restlosen Entsäuerung wurde der ölige Rückstand mit Methanol wieder aufgenommen und über wenig festem Natriumbicarbonat geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde das Methanol wieder abgezogen. Der verbleibende schwarze Rückstand wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert. Dabei gingen bei Kp_{11} : $103^{\circ} - 120^{\circ}C$ ca. 6 g einer gelben, fast geruchlosen, öligen Flüssigkeit über, die abermals im Vakuum sorgfältig destilliert wurden. Dabei wurde von einem sich bildenden dunklen Rückstand bei Kp_{11} : $115^{\circ} - 135^{\circ}C$ fast 1,5 g eines schwach gelben Öls abdestilliert, das schwach alkalisch reagierte und aus dem nach etwa 1 Monat im Kühlschrank wenige farblose Kristalle ausfielen, die abfiltriert wurden. Die Flüssigkeit wurde analysiert; die erhaltenen Werte stimmten zu keiner denkbaren Bruttoformel. Die abfiltrierten Kristalle schmolzen bei $151^{\circ} - 153^{\circ}C$.

Aus dem schwarzen Rückstand kristallisierten im Laufe mehre-

rer Wochen einige farblose, stark lichtbrechende Säulen von Fp: 71°C aus. Der Rückstand wurde deshalb im Hochvakuum destilliert. Bei $0,3 \times 10^{-3}$ mm gingen 800 mg gelblich gefärbter Kristalle über. Diese waren leicht in Wasser löslich, gaben mit 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin keine Fällung und reagierten neutral. Die Analyse stimmte auch hier auf keine mögliche Bruttoformel.

gef. C: 51,86 % H: 6,21 % N: 40,21 %

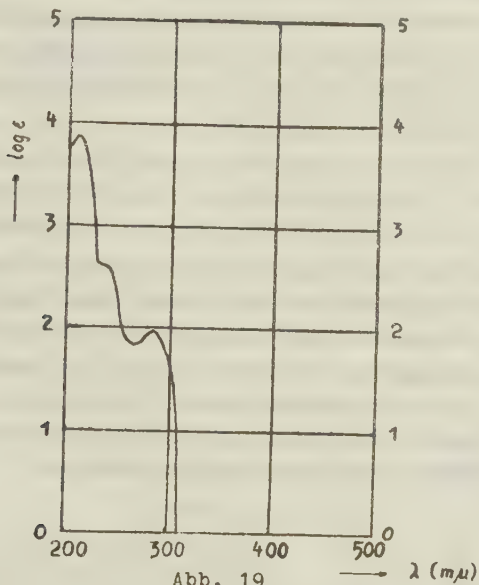


Abb. 19

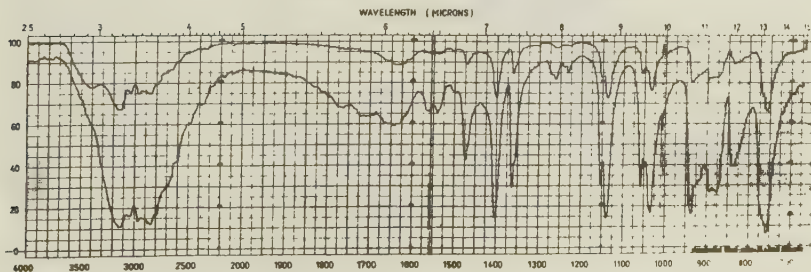


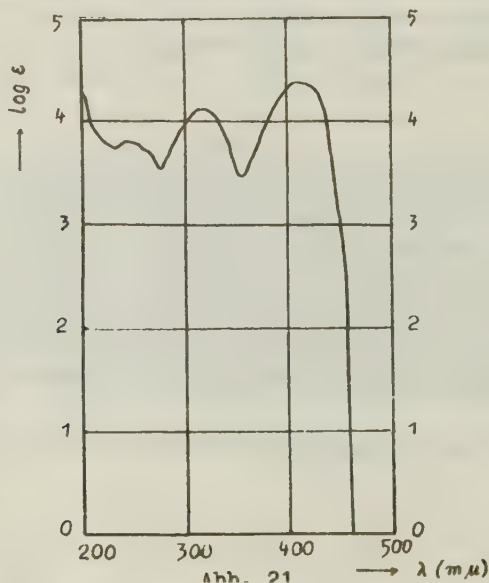
Abb. 20

Äthynyl - rhodanovinyl - keton mit Anilin

7 g Diäthynyl-keton, gelöst in 15 ml abs. Äther, wurden bei Zimmertemperatur portionsweise mit 16,8 g Anilin, gelöst in 15 ml abs. Äther, versetzt. Unter starker Gelbfärbung setzte eine exotherme Reaktion ein, die den Äther aufsieden ließ. Schon bei der Zugabe der letzten Portionen begannen sich gelbe Kristalle in schönen Büscheln abzuscheiden. Durch Umrühren mit einem Glasstab wurde die Fällung stark beschleunigt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit wenig kaltem Äther blieben 7,7 g der gelben Kristalle. Diese haben wir noch 3 mal aus Alkohol umkristallisiert und erhielten hellgelbe Kristalle vom Fp: $153,3^{\circ}$ - $154,5^{\circ}$ C.

für $C_{11}H_9NOS$	ber. C: 65,0 %	gef. C: 65,08 %
MG 203	H: 5,08 %	H: 4,43 %
	N: 6,9 %	N: 6,85 %

Die Verbindung ist in verd. Salzsäure gut löslich. Nach kurzer Zeit jedoch beginnen aus der Lösung lange Nadeln unter deutlicher Farbaufhellung auszufallen, die sich jedoch nicht reinigen ließen. Mit $FeCl_3$ tritt eine dunkelblaue Farbe auf, die beim Ansäuern wieder verschwindet. Die Substanz ist gegen Jod stabil, in Wasser nur wenig, in konz. Schwefelsäure und in 2n NaOH gut löslich.



Nachweis für die Blausäureabspaltung: Dazu wurde der obige Versuch in einem 300 ml Erlenmeyerkolben durchgeführt, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch ein Gaseinleitrohr haben wir während des Versuches CO_2 eingeblasen. Das austretende Gas wurde durch eine Lösung von 10 g Silbernitrat in 100 ml Wasser geleitet. Es fielen dabei mindestens 5 g Silbercyanid aus. (D.s. 57,4 % der Theorie)

Cadmiumkomplex des Anilinadduktes

252 mg Anilinaddukt wurden in 5 ml abs. Alkohol gelöst und dazu in der Hitze 25 ml 2n wässrige Cadmiumchloridlösung gegeben. Dabei fällt eine tief gelbe, kristalline Substanz. Nach dem Filtrieren wurde mit Alkohol und Äther gründlich gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Dabei schrumpfte die Substanz stark zusammen und verfärbte sich an der Oberfläche schmutzig grün. Umkristallisieren aus Wasser, Äther und Methanol gelang wegen der Unlöslichkeit des Produktes nicht. Es konnte auch nicht sublimiert werden.

für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NOSCd}_2\text{Cl}_4$	ber. C: 23,2 %	gef. C: 21,8 %
MG 569,8	H: 1,58 %	H: 2,0 %
	Cd: 39,5 %	Cd: 38,6 %
	Cl: 24,9 %	Cl: 24,2 %

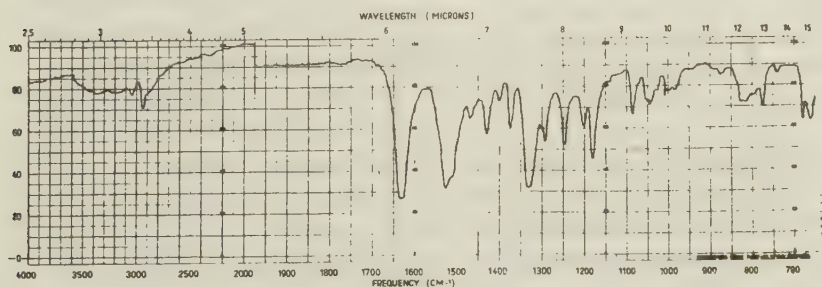


Abb. 22

Anilinaddukt mit tert. Butylamin

2 g Anilinaddukt wurden mit 5 g tert. Butylamin übergossen und nach 3 Stunden auf 38° C erwärmt. Dabei trat vollständige Lösung ein. Beim langsamen Abkühlen schieden sich 1,6 g hellgelbe Kristalle ab, die abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen wurden. Das Filtrat wurde destilliert, dabei konnte ca. 1 g Anilin erhalten werden. Die feste Substanz ist in Alkohol, warmem Essigester, verdünnter Salzsäure und 2n NaOH leicht, in Äther, Petroläther, kaltem Essigester und Wasser nur wenig löslich.

Fp: $131,5^{\circ}$ C unzersetzt (aus Essigester umkristallisiert)

für $C_9H_{13}NOS$	ber. C: 59,0 %	gef. C: 59,01 %
MG 183	H: 7,11 %	H: 7,265 %
	N: 7,64 %	N: 7,24 %

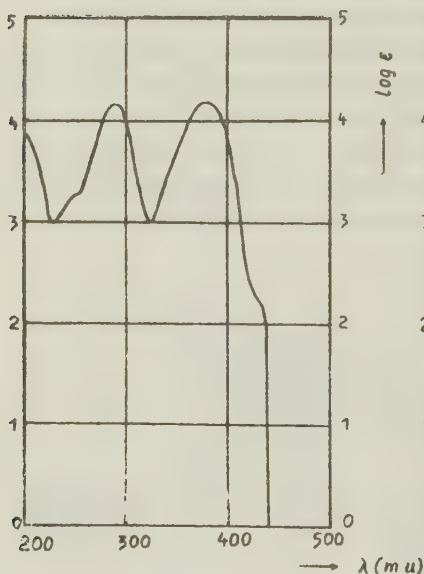


Abb. 23

In Alkohol

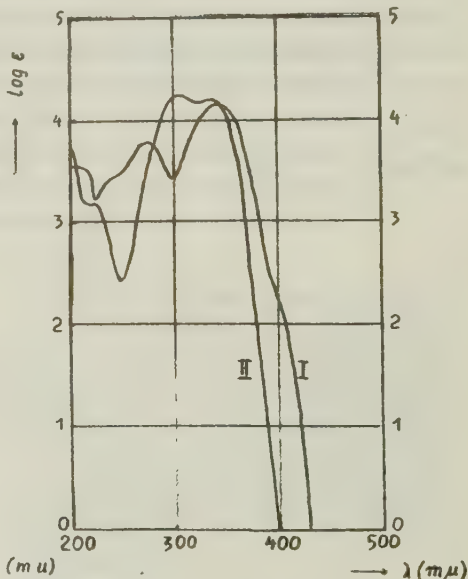


Abb. 24

I in n alkoholischer KOH
II in n alkoholischer HCl

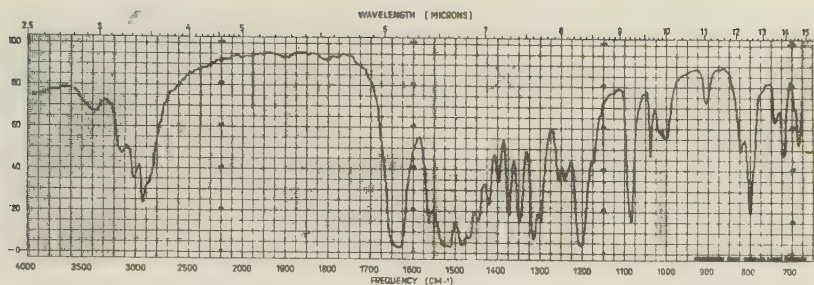


Abb. 25

Athynyl-rhodanovinyl-keton mit tert. Butylamin

0,5 g Athynyl-rhodanovinyl-keton wurden in 10 ml Äther abs. gelöst. Dazu wurden vorsichtig unter Eiskühlung und Rühren 2 ml tert. Butylamin gegeben. Schon bei Zugabe der ersten Tropfen begann sich die Lösung stark dunkel zu verfärben, um bald ganz schwarz zu werden.

Cadmiumkomplex des tert. Butyl Adduktes

200 mg Addukt, gelöst in 5 ml Alkohol wurden mit 30 ml konz. Cadmiumchloridlösung versetzt. Nach einer Stunde wurde von den gebildeten hellgelben Nadeln abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es blieben 380 mg Substanz, die weder umkristallisiert noch sublimiert werden konnte.

Fp: Bei 180° C begannen sich die hellgelben Kristalle rötlich zu verfärben. Ab 210° C begann das Rot wieder zu verblassen, die Substanz wurde wieder gelb. Bei 300° C wurde die Verbindung schwarz, schmolz jedoch nicht.

für $C_9H_{13}N O S Cd_2Cl_4 \times 2 C_2H_5OH$

MG 641,8	ber.	C: 24,3 %	gef.	C: 23,47 %
		H: 3,8 %		H: 3,22 %
		Cd: 35,0 %		Cd: 36,0 %
		Cl: 22,1 %		Cl: 21,4 %

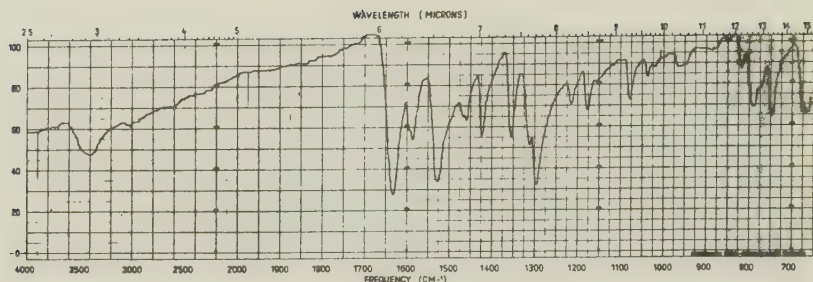


Abb. 26

Tert. Butylaminaddukt + Methyljodid

Etwa 500 mg Addukt wurden mit 5 ml Methyljodid versetzt. Nach 18 Stunden begannen sich gelbe Kristalle abzuscheiden. Diese haben wir nach 5 Tagen abfiltriert, aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Fp: Bei 146°C beginnt sich ein Gas abzuscheiden, bei 150°C ist die Substanz geschmolzen.

für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N S O J}$	ber. C: 37,1 %	gef. C: 37,0 %
MG 323	H: 4,96%	H: 5,09%
	N: 4,33%	N: 3,98%

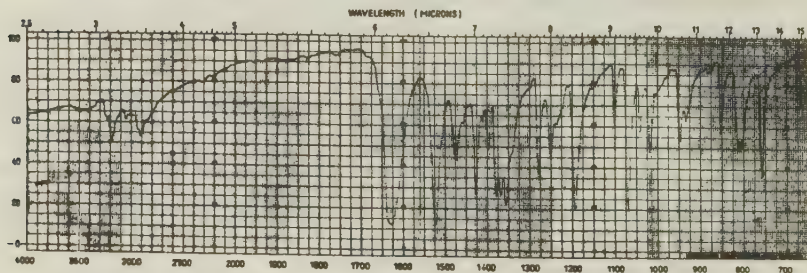
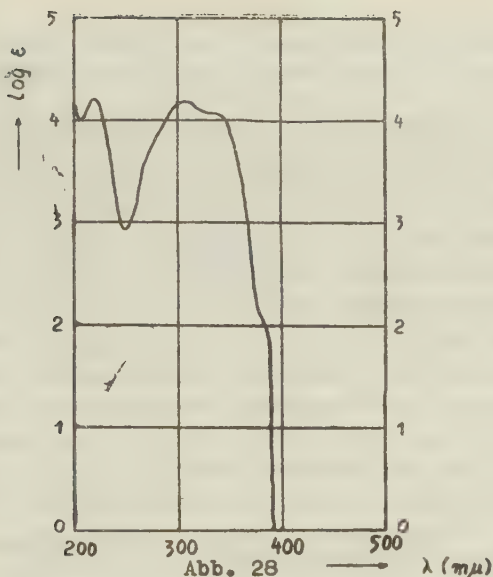


Abb. 27



Anilinaddukt + 2.4 - Dinitro-phenyl-hydrazin

0,8 g Anilinaddukt wurden in 20 ml abs. Athanol gelöst. Dazu haben wir eine Lösung von 1,6 g 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin in 125 ml 2 n Salzsäure gegeben. Dabei fielen tief rote Nadelchen aus, die aus viel Alkohol abs. umkristallisiert werden konnten.

Fp: (3 mal umkristallisiert). Beginnt bei 230° zu sintern und ist bei 252° C unter Zersetzung geschmolzen.

für $C_{11}H_8O_5N_4S$	ber. C: 42,8 %	gef. C: 43,47 %
MG 308	H: 2,6 %	H: 3,01 %
	N: 18,4 %	N: 17,76 %

Die Verbindung ist in Wasser sehr wenig, in verdünnten Säuren und Laugen etwas löslich. Mit Basen gibt sie, selbst noch bei großer Verdünnung, eine intensiv blaue Farbe, die beim Neutralisieren wieder verschwindet. Dieser Vorgang ist beliebig oft wiederholbar.

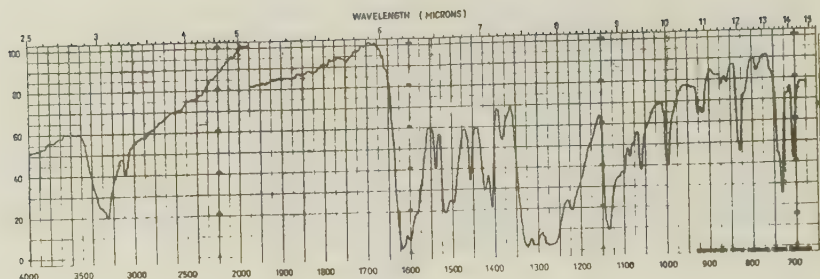


Abb. 29

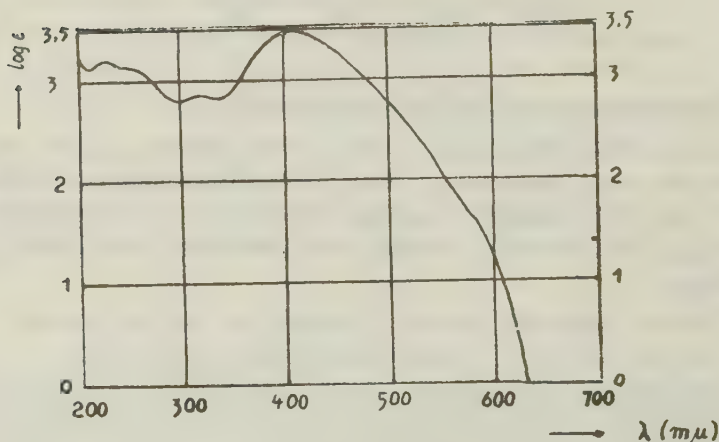


Abb. 30

Anilinaddukt mit Hydrazinhydrat

2 g Anilinaddukt wurden mit 10 ml 58 %igem Hydrazinhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit trat unter starker Dunkelfärbung Lösung ein. Eine nennenswerte Wärmetönung wurde dabei nicht beobachtet. Beim Stehen bei Zimmertemperatur trat jedoch nach etwa 30 Minuten wieder Aufhellung der Lösung ein und

nach 45 Minuten setzte Schwefelwasserstoffabspaltung unter starker Erwärmung ein. 0,65 g eines dunklen, in verd. HCl löslichen Öls vom Kp: 180°C (Anilin 184°C) schieden sich ab. Von der wässrigen, stark nach H_2S riechenden Phase wurde Wasser und überschüssiges Hydrazinhydrat bei 11 mm Druck abgezogen. (Zur restlosen Entfernung von Hydrazinhydrat wurde noch einmal etwas Wasser zugegeben und wieder abdestilliert). Es blieb eine gelbe, amorphe Substanz zurück, die bei weiterem Kochen unter Rückfluß mit 10 ml Hydrazinhydrat wieder Schwefelwasserstoff abspaltete. Nach 3 Tagen war der Geruch nach H_2S verschwunden. Wasser und Hydrazinhydrat wurden wie oben abdestilliert. Es begann eine gelbe Substanz auszufallen. Beim Versuch diesen Rückstand zu destillieren, wurde bei einer Badtemperatur von 50°C unter Gasabspaltung der geschmolzene Kolbeninhalt orangefarben bis rot. Er erstarrte dabei zu einer glasharten, unlöslichen, durchsichtigen Masse.

N,N'-Diphenyl-thioharnstoff + Propinal

112 g (0,5 mol) Diphenylthioharnstoff wurden in 200 ml Essigester suspendiert. Dazu wurden unter kurzzeitigem Kühlen portionsweise 27 g (0,5 mol) Propinal gegeben. Es trat eine starke Wärmetönung auf. Der Thioharnstoff ging unter Gelbfärbung in Lösung. Noch ehe diese ganz beendet war, begannen schöne gelbe Kristalle auszufallen, die nach 1 Stunde abgesaugt wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 70 g.

Kp: 105° - 106°C

Ausbeute: 49,3 % (bezogen auf eingesetztes Propinal).

für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O S}$	ber.	C: 68,1 %	gef.	C: 68,32%
		H: 4,97%		H: 5,15%
MG 282		N: 9,93%		N: 9,98%
		S: 11,36%		S: 11,29%

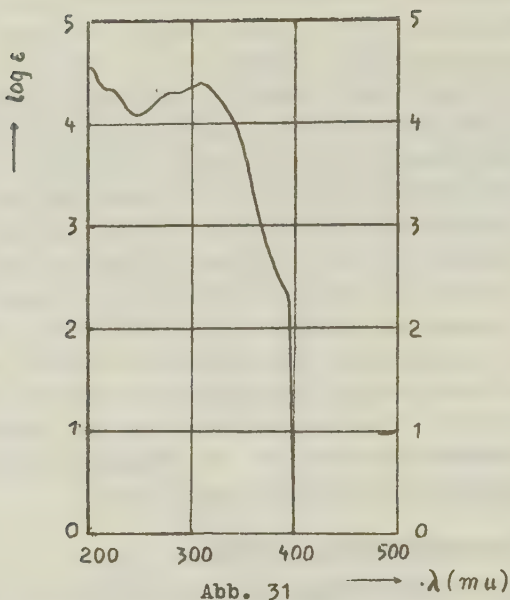


Abb. 31

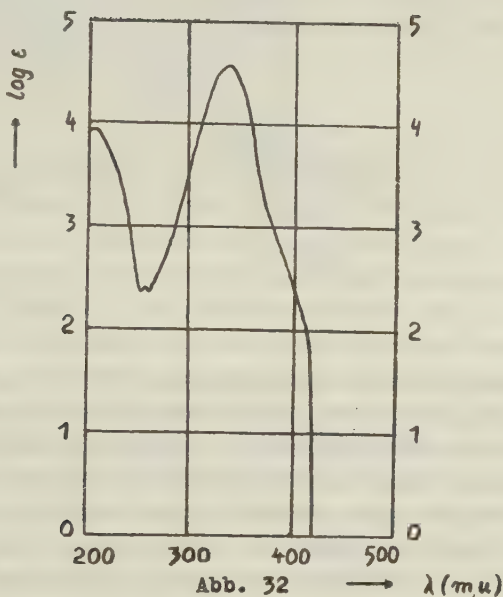
Ammoniumsalz des Thiomalondialdehyds

10 g Diphenyl-thioharnstoff-adukt wurden unter intensiver Gelbfärbung in ca. 25 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Diese Lösung wurde in eine Saugflasche (1 l) gegossen, um beim Abziehen des Ammoniaks im Vakuum ein Übersäumen zu vermeiden. Anschließend wurde das Ammoniak sofort im Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemperatur abgezogen. Die zurückbleibende gelbe Substanz haben wir sofort mit Essigester gründlich digeriert und von dem zurückbleibenden hellgelben kristallinen Rückstand abfiltriert. Dieser wurde noch mit wenig Essigester und wenig Äther gewaschen und dann sofort analysiert. Beim Ausschütteln mit Äther und verdünnter Salzsäure erhielten wir eine himbeerrote ätherische Schicht, die mit alkoholischer FeCl_3 -Lösung eine smaragdgrüne Farbe gab. Das Ammoniumsalz ist nur wenige Minuten nach der Darstellung in Methanol und Äthanol klar löslich.

für $C_3H_7NO_5$
MG 105

ber. C: 34,3 %
H: 6,67 %

gef. C: 34,44 %
H: 7,00 %



Im Filtrat der Essigesterbehandlung blieb, nachdem wir den Essigester im Wasserstrahlvakuum abgezogen hatten, eine teilweise verharzte, schwarze kristalline Masse zurück. Diese wurde mit viel verd. Salzsäure behandelt, wobei sie zum Teil in Lösung ging. Von dem schwarzen Rückstand wurde abfiltriert. Beim Versetzen des Filtrates mit Natronlauge fiel eine gelbe Substanz aus, die abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen wurde. Zur Reinigung haben wir die gelbe Substanz in warmem Methanol gelöst. Beim Abkühlen wurden noch einige Tropfen Wasser zugegeben, um die Fällung zu beschleunigen. Nach dreimaligem Umfällen war die Substanz fast farblos.

Fp: 144° - 149,5° C (Diphenyl-guanidin Fp: 147° - 151,5° C)

Mischschmelzpunkt mit N,N'-Diphenyl-thioharnstoff: 111° - 128°C.

für $C_{13}H_{13}N_3$
MG 211

ber. C: 73,9 %
H: 6,16 %
N: 19,9 %

gef. C: 73,7 %
H: 6,47 %
N: 19,76 %

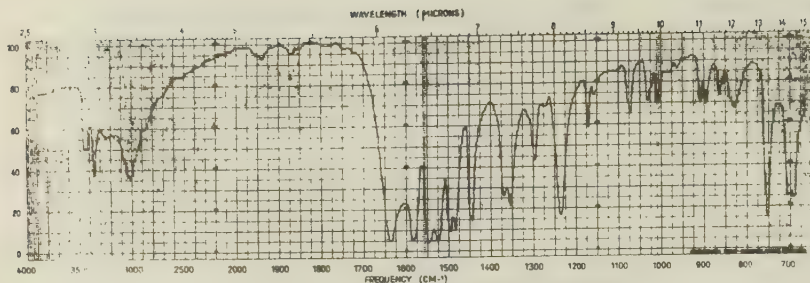


Abb. 33

Hexadiindiol

110 g Ammonchlorid, 45 g Kupfer(I)chlorid, 60 g Propargylalkohol und 300 ml Wasser wurden in einer 1 Ltr. Schüttelbirne unter Sauerstoff geschüttelt. Gewöhnlich entstand dabei zunächst eine schmutzig-grüne klare Lösung, nachdem das anfangs ausgefallene gelbe Kupfer(I)-Salz des Propinols sich gelöst hatte (Komplexbildung). Bei einigen Versuchen ging das gelbe Kupfersalz nur teilweise in Lösung. Eine Verminderung der Ausbeute konnten wir jedoch dabei nicht beobachten. Die Sauerstoffaufnahme verlief unter geringer Erwärmung der Reaktionsmischung. Sie betrug 8140 ml bei 18° C und 724 mm Druck. Nachdem etwa die Hälfte des Sauerstoffs aufgenommen war, begann sich Hexadiindiol in farblosen Blättchen abzuscheiden.

Nach beendeter Oxydation wurde der entstandene hellgrüne Brei filtriert. Das Filtrat wurde 2 Tage mit Äther perforiert. Den Filtrierkuchen haben wir im Vakuumexsikkator über CaCl_2 getrocknet und ebenfalls 2 Tage mit Äther extrahiert. Nach dem Vereinigen der beiden Ätherextrakte und Abziehen des Äthers im Teilvakuum blieben 56 g fast weißes Hexadiindiol zurück.

Ausbeute: 95 % der Theorie (bezogen auf eingesetztes Propinol)
Fp: 113° C (nach Sublimation).

Hydrierung von Propinol

2,2 g ($1/30$ mol) Propinol wurden in 30 ml reinem Methanol mit 0,2 g Lindlarkontakt hydriert. Bei $20,5^{\circ}\text{C}$ und 719 mm Druck wurden 880 ml H_2 aufgenommen, das sind 747 ml bei 0°C und 760 mm Druck = $1/30$ mol.

Hydrierung von Hexadiindiol in Methanol

In einer Halbmikro-hydrierungsapparatur wurden 0,2006 g ($1,8$ mmol) durch Sublimation gereinigtes Hexadiindiol in 5 ml reinem Methanol gelöst, 0,0845 g Lindlarkontakt zugegeben und Wasserstoff eingefüllt. Die Hydrierung wurde bei 20°C und 724 mm Druck durchgeführt. Die Wasserstoffaufnahme kam nach 80 Min. zum Stillstand. Es wurden nur 5,9 ml, das sind 12,7 % der für eine Aufnahme von 2 mol H_2 berechneten Menge, aufgenommen. Nach Zugabe von 3 Tropfen konz. HCl wurden weitere 16,5 ml Wasserstoff im Verlauf von 11,5 Stunden aufgenommen. Eine erneute Zugabe von HCl bewirkte keine weitere Aufnahme mehr.

Wasserstoffaufnahme: 22,4 ml statt 44,8 ml.

Hydrierung von Hexadiindiol in Wasser

22 g (0,2 mol) aus Äther umkristallisiertes Hexadiindiol wurden in 250 ml Wasser gelöst und 2 g Lindlarkontakt zugegeben. Dann wurde unter einer H_2 -Atmosphäre geschüttelt. Bei 720 mm Druck und 20°C kam die Wasserstoffaufnahme nach 100 Stunden zum Stillstand. Es wurden 9,87 Ltr. aufgenommen, das sind 101,5 % der theoretisch berechneten Menge. Die tief gelb gewordene Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und das Wasser im Vakuum abgezogen. Es blieben 21,5 g einer honigartigen, gelben Substanz zurück, die mit Silbernitrat nur mehr ganz wenig Niederschlag gab (Reste von Hexadiindiol). Die Substanz wurde im Hochvakuum destilliert. Bei $K_{p0,005} = 0,003$ $108^{\circ} - 115^{\circ}\text{C}$ gingen 14,6 g eines gelben Öls über, das im Kühlschrank bei etwa 10°C kristallisierte und bei Zimmertemperatur wieder schmolz.

für $C_6H_{10}O_2$
MG 114

ber. C: 63,2 %
H: 8,78 %

ber. C: 62,4 %
H: 9,026 %

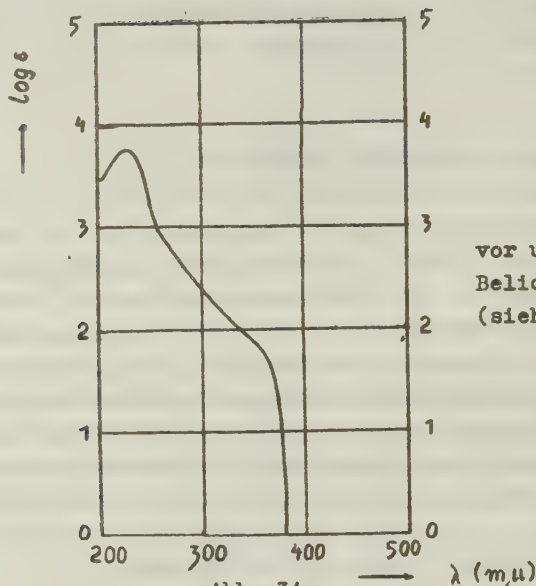


Abb. 34

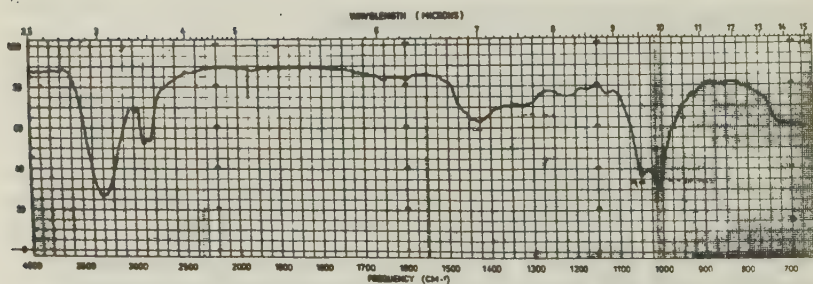


Abb. 35

Hydrierung von Hexadiindiol unter Lichtausschluss

5 g (0,044 mol) aus Ather umkristallisiertes Hexadiindiol wurden in 100 ml Wasser gelöst und 2 g Lindlarkontakt zugegeben. Der Versuch wurde in einer schwarz angestrichenen

Schüttelbirne durchgeführt. Nach 5 Stunden 17 Minuten war die Wasserstoffaufnahme fast zum Stillstand gekommen. Die Hydrierung wurde hier abgebrochen. Bei 23°C und 715 mm Druck waren 2384 ml, das sind 101 % der theoretisch berechneten Menge, aufgenommen worden. Nach dem Absaugen vom Katalysator (schwarz gestrichene Saugflasche) wurde die wässrige Lösung in der Dunkelkammer mit Äther ausgezogen. Nach dem Abziehen des Äthers im Teilvakuum (Blasentemperatur 12°C - 15°C , schwarz angestrichene Apparatur) blieb ein gelbes Öl zurück, dessen UV-Spektrum vor und nach einer sechsständigen Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe gemessen wurde. (Siehe Abb. 34)

Hexadiindiol-diacetat

30 g Hexadiindiol (0,3 mol) wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 83 g (0,45 mol) Essigsäureanhydrid übergossen und mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfosäure versetzt. Nach 5 Min. trat allmählich eine starke Erwärmung unter gleichzeitiger Lösung und dunkelgelber Verfärbung auf. Die Temperatur im Kolben wurde durch Kühlen mit Eiswasser auf 50°C - 60°C gehalten. Nach 2 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionslösung in einem Scheidetrichter mit 200 ml eisgekühlter Bicarbonatlösung versetzt und so lange festes Bicarbonat zugegeben und kräftig geschüttelt, bis die wässrige Schicht nicht mehr sauer reagierte. Der Ester, der sich auf der Oberfläche kristallin abgeschieden hatte, wurde mit Äther aufgenommen und von der wässrigen Phase abgetrennt, die dann noch 2 mal mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers der vereinigten Auszüge blieben fast farblose Kristalle von Hexadiindiol-diacetat zurück. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 42 g, das sind 80 % der Theorie. Der rohe Ester wurde aus viel Petroläther (40°C - 80°C) umkristallisiert, wobei sich beim Abkühlen oberhalb 34°C gelbe Öltröpfchen abschieden, während der unterhalb 34°C ausfallende Ester schöne weiße Nadeln bildete. Wurde aus Petroläther 30°C - 50°C umkristallisiert, so konnte

durch langsames, sorgfältiges Abkühlen der gesamte Ester unterhalb 34°C zum Auskristallisieren gebracht werden.

Fp: 34°C

für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$

ber. C: 61,9 % gef. C: 61,63 %

H: 5,16 % H: 5,17 %

MG 194

Partielle Hydrierung des Hexadiindiol-diacetats mit Lindlarkontakt

a.) 23 g Hexadiindiol-diacetat (0,185 mol), aus Petroläther $40^{\circ} - 80^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert (siehe oben), wurden in 100 ml reinem Methanol gelöst, 1,5 g Lindlarkontakt zugegeben und mit Wasserstoff bei 723 mm Druck und 20°C geschüttelt. Es trat dabei zunächst eine mäßige Erwärmung auf, die jedoch bald wieder abklang. Die Wasserstoffaufnahme hörte nach 10 Stunden auf und betrug 2,08 Ltr. (korr.), das sind 39,2 % der Theorie (5,31 Ltr.)

b.) 12 g Hexadiindiol-diacetat (0,062 mol) aus Petroläther $30^{\circ} - 50^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert, (siehe oben) wurden in 150 ml Methanol gelöst und mit 1 g Lindlarkontakt der Hydrierung, wie unter a.), unterworfen. Es wurden dabei im Verlauf von $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 725 mm Druck und 19°C 2,82 Ltr. Wasserstoff (korr.) aufgenommen.

Wasserstoffaufnahme Theorie: 2,77 Ltr.

Mikrohydrierung von Hexadiindiol-diacetat bei 15° und 35°C

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden in der Mikrohydrierungsapparatur nach Niels Clauson Kaas und Franz Limborg (53) durchgeführt. Die Gasgefäße der Apparatur tauchten dabei in einen Thermostaten ein. Hydriert wurde ein Hexadiindiol-diacetat, das aus Petroläther ($30^{\circ} - 50^{\circ}$) 2 mal umkristallisiert war und einen Schmelzpunkt von 34°C hatte. Der Verlauf der Hydrierung wurde auch zeitlich gemessen. (Siehe Abb. 7). Als Lösungsmittel wurden jeweils 3 ml reinstes Äthanol verwendet, da der Dampfdruck des Methanols bei 35°C bereits zu groß ist, um eine exakte Messung durchführen zu können.

Temp.	Druck in mm	Substanz in mg	Katalysator in mg	H ₂ -Aufnahme Theorie gef. (korr.)		Zeit in Min.
15°	726	8,8 (0,045 mol)	1,2	2,55	2,6	91
35°	726	8,6 "	1,2	2,5	2,67	62

Verseifung von Hexadiendiol-diacetat

Die bei der Hydrierung des Hexadiindiol-diacetats gewonnene Lösung von Hexadiendiol-ester (Theorie 23 g) wurde vom Katalysator abfiltriert und mit alkoholischer Natronlauge (aus 19 g NaOH + 100 ml Methanol) versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es trat dabei eine Vertiefung der Farbe von gelb nach braun ein. Dann wurde die überschüssige Lauge mit fester Kohlensäure neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren von der gebildeten Soda und dem Abziehen des Lösungsmittels im Teilvakuum blieben 7 g einer angenehm riechenden Flüssigkeit zurück.

Oxydation von Hexadien-diol mit aktivem Braunstein

3 g der oben beschriebenen Flüssigkeit wurden in 200 ml Aceton gelöst und mit 40 g aktivem Braunstein 8 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wurde zentrifugiert und vom Braunstein abgegossen. Das Aceton wurde im Teilvakuum bei 25° C abgezogen. Es blieb ca. 1 g eines dunkelbraunen, kristallinen Rückstandes, der sich bei Temperaturen über 60° C und 18 mm sublimieren ließ.

Es konnten auf diese Weise etwa 600 mg Mucoondialdehyd gewonnen werden.

Fp: 120° C

Ausbeute: 21 % der Theorie

für C ₆ H ₆ O ₂	ber. C: 65,4 %	gef. C: 64,90 %
MG 110	H: 5,46 %	H: 5,99 %

Der Aldehyd gibt die in der Literatur beschriebenen Reaktionen. Er färbt, auch in großer Verdünnung, Eiweiß braun, mit Alkali gibt er eine tiefbraune Färbung, mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin fällt ein rotes Hydrazon.

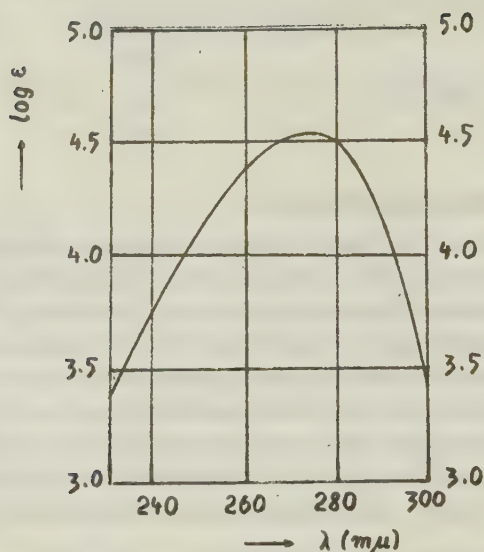


Abb. 36

Hexadiendiol-diacetat mit verd. Schwefelsäure

1 g Hexadiendiol-diacetat wurde 3 Stunden mit 25 ml verd. Schwefelsäure auf 70° - 80° C erwärmt. Die Lösung gab nach dem Abkühlen mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin einen roten Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol bei 170° C schmolz (Adipindialdehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon Fp: 169° - 170° C).

Hexadiindiol mit 0,4 n Schwefelsäure

2 g Hexadiindiol wurden mit 25 ml 0,4 n Schwefelsäure versetzt und zur schnelleren Auflösung auf dem Dampfbad erwärmt. Nach 5 Tagen hatte sich die anfangs klare Lösung getrübt. Nach dem Abfiltrieren der Trübung wurde ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mit etwas CaCl_2 getrocknet und dann der Äther abgezogen. Es blieben 1,9 g einer orangefarbenen Substanz vom Fp: 100° - 110° C zurück (Hexadiindiol Fp: 113° C).

Der Rückstand gab keine Fällung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin.

Oxydation von Mucondialdehyd zur Muconsäure mit Peressigsäure

a.) Darstellung von Peressigsäure:

Zu 160 g Essigsäureanhydrid (115 ml) und 1,2 ml konz. Schwefelsäure wurden unter Rühren und Eiskühlung 25 g Wasserstoffsuperoxyd (40 %) zugetropft. Nach weiterem 9-stündigem Rühren unter Eiskühlung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und anschließend im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur von 35°C destilliert. Es ging dabei eine etwa 12 %ige Lösung von Peressigsäure über (50).

b.) Die Oxydation:

In 15 ml dieser Lösung wurden 59,2 mg Mucondialdehyd gelöst und 24 Tage im Dunkeln bei Temperaturen um 5°C stehen gelassen. Die anfangs gelbe Lösung hatte sich dann ziemlich entfärbt und 35 mg trans-trans Muconsäure hatten sich abgeschieden. Der Schmelzpunkt der Säure lag in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 295°C (Zers.) Zur weiteren Reinigung wurde in wenig gesättigter Sodalösung aufgenommen. Die entstandene Lösung von Dinatriummuconat wurde mit wenig Äther ausgeschüttelt. Aus den wässrigen Schichten wurde die Muconsäure mit verdünnter H_2SO_4 wieder ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen über NaCl_2 im Vakuum-exsikkator ergab sich ein Fp. von 297°C (Zers.)

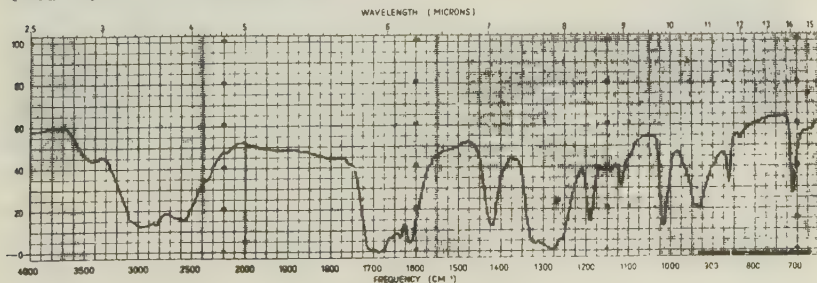


Abb. 37

Die von Linstead (48) angegebenen Absorptionen für trans-trans-Muconsäure bei 1020 cm^{-1} und 870 cm^{-1} treten hier deutlich auf.

Propinal-dimethylacetal

22 g Propargylaldehyd (0,4 mol) wurden zu 128 g Methanol (4 mol) gegeben. Nach dem Abklingen der dabei auftretenden Wärmetönung wurden 2,2 g p-Toluolsulfosäure zugegeben und 1,5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Geruch des Propinals war dann völlig verschwunden und die Lösung hatte sich gelb gefärbt. Dann wurde mit Natriummethylat bis zu pH 7 neutralisiert und das Methanol mit Hilfe einer Kolonne sorgfältig entfernt. Den Rückstand destillierten wir über eine Brücke im Teilvakuum, dabei bildeten sich in der Vorlage 2 Schichten. Diese wurden getrennt, die untere, wässrige Schicht mit Kochsalz gesättigt und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit der vorher abgetrennten oberen Schicht vereinigt, getrocknet und fraktioniert destilliert. Es gingen 21 g reines Propinal-dimethylacetal bei $108,5^{\circ} - 108,9^{\circ}\text{ C}$ über.

Ausbeute: 51,5 % der Theorie.

für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

ber. C: 60,0 %

gef. C: 59,43 %

MG 100,0

H: 8,0 %

H: 8,25 %

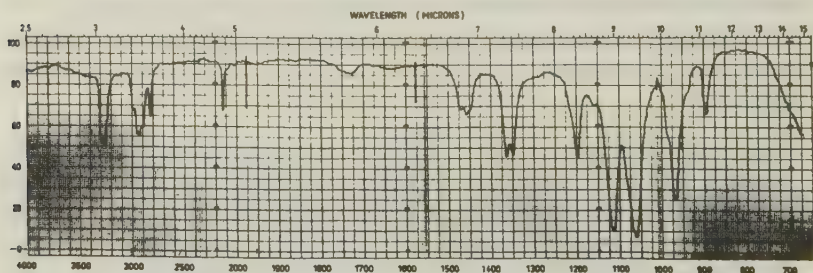


Abb. 38

Propinal-diäthylacetal

12 g Propinal wurden mit 100 ml abs. Äthanol vermischt. Nach einiger Zeit trat langsame Erwärmung ein, die jedoch nach kurzer Zeit wieder abflaute. Nach 4 Stunden Stehen wurde 1 g p-Toluolsulfosäure zugegeben und 1 1/2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch färbte sich dabei mäßig braun. Nach dem Neutralisieren der p-Toluolsulfosäure mit Natriumäthylat wurde abdestilliert. Bei Kp_{15} : $42^{\circ} - 44^{\circ} C$ gingen 14 g ziemlich sauberes Propinal-diäthylacetal über. Eine zweite Destillation, bei der eine Füllkörperkolonne verwendet wurde, ergab einen Siedepunkt von Kp_{90} : $78^{\circ} C$ bzw. Kp_{102} : $81^{\circ} C$.

Ausbeute: 49,3 % der Theorie.

für $C_7H_{12}O_2$	ber. C: 65,6 %	gef. C: 65,43 %
MG 128	H: 9,38 %	H: 9,33 %

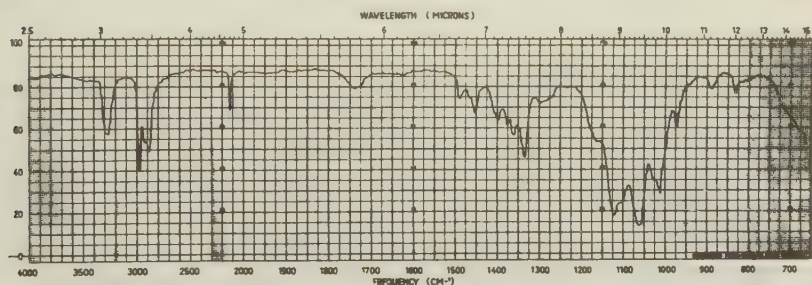


Abb. 39

Propinal-dipropylacetal

12 g Propinal wurden zu 100 ml Propanol gegeben. Es trat nur eine leichte Erwärmung auf. Der Geruch nach Propinal war nach 16 Stunden noch nicht verschwunden. Es wurden nun 1 g p-Toluolsulfosäure und 120 ml Benzol zugegeben und in einer Wasserbestimmungsapparatur unter Rückfluß gekocht. Es schieden sich 5,7 ml einer wässrigen Schicht ab. (Theoretisch müßten bei dieser Reaktion 5 ml Wasser entstehen) Die Lösung hatte sich braun verfärbt. Dann haben wir über eine kleine

Füllkörperkolonne destilliert. Bei K_{p18-20} : $70^{\circ} - 72^{\circ} \text{ C}$ gingen 30,5 g Propinal-dipropylacetal über.

Ausbeute: 88 % der Theorie.

für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	ber. C: 69,3 %	gef. C: 69,4 %
MG 156	H: 10,25 %	H: 10,39 %

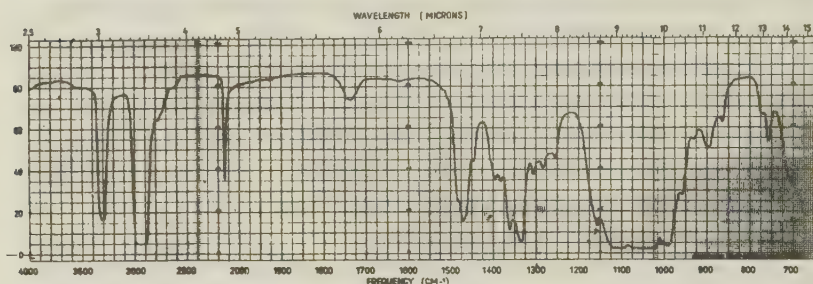


Abb. 40

Propinal-isopropylacetal

Zu 27 g Propinal wurden 100 g Isopropanol und 2 g p-Toluol-sulfosäure gegeben. Nach 3 Stunden Kochen unter Rückfluß wurde mit Natrium-isopropylat neutralisiert. Bei der anschließenden Destillation gingen bei K_{p22} : $61^{\circ} - 62^{\circ} \text{ C}$ 35 g Iso-propylacetal über. Eine nochmalige Destillation ergab einen Siedepunkt von 65° C bei 25 mm bzw. 58° C bei 17 mm Druck.

Ausbeute: 45 % der Theorie.

für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	ber. C: 69,3 %	gef. C: 68,92 %
MG 156	H: 10,25 %	H: 10,21 %

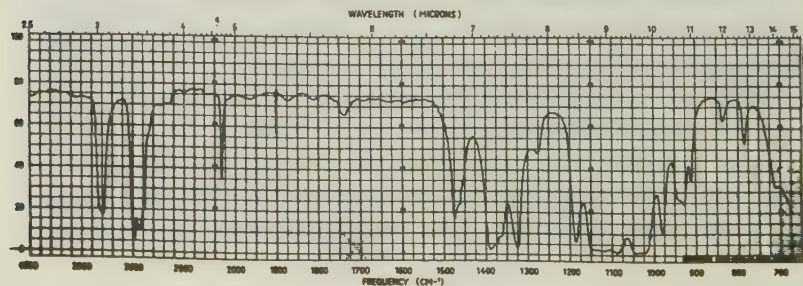


Abb. 41

Propinal-dibutylacetal

12 g Propinal wurden zu 100 ml n-Butanol und 1 g p-Toluol-sulfosäure gegeben. Es trat keine nennenswerte Wärmetönung auf. Nach 24 stündigem Stehen war der Aldehydgeruch verschwunden. Es wurden noch 70 ml Benzol zugegeben und in einer Wasserbestimmungsapparatur unter Rückfluß gekocht. Es schieden sich 5,6 ml wässrige Schicht ab. (Theoretisch wurden 3,64 g Wasser bei der Reaktion erwartet.) Die Lösung hatte sich dabei tief braun verfärbt. Bei der anschließenden Destillation gingen bei $K_{p_{51}}: 62^{\circ} - 70^{\circ} \text{ C}$ 22,1 g wenig verunreinigtes Dibutylacetal über. Der Destillationsrückstand (10 g) war ein schwarzer Teer. Eine weitere Reinigung zur Analyse ergab einen scharfen Siedepunkt bei $K_{p_{0,7}}: 45^{\circ} \text{ C}$.

Ausbeute: 50 % der Theorie.

für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	ber. C: 71,8 %	gef. C: 72,46 %
MG 184	H: 10,9 %	H: 11,28 %

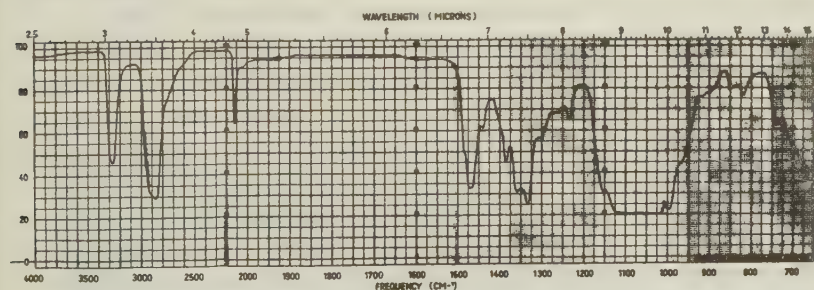


Abb. 42

Versuche zur Darstellung von tert. Butylacetal des Propinals

a) 27 g Propinal, 100 g tert. Butanol, 100 g Benzol und 1 g p-Toluolsulfosäure wurden 7 Stunden in der Wasserbestimmungsapparatur gekocht. Es schieden sich 0,5 ml einer wässrigen Schicht ab, die wahrscheinlich aus dem feuchten Propinal stammten. Die Reaktionslösung hatte sich braun verfärbt. Bei der anschließenden, sorgfältigen Fraktionierung konnte das

eingesetzte tert. Butanol quantitativ und das Propinal zum größten Teil wieder zurückgewonnen werden.

b) 3 g 3.3-Dichlorpropin wurden mit 20 ml einer frisch bereiteten, konz. Lösung von Natrium-tert.-butylat in ter. Butanol umgesetzt. Es trat eine geringe Wärmetönung auf; die Mischung verfärbte sich dunkelrot. Nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit abs. Äther versetzt. Nach einiger Zeit hatte sich ein dunkler Niederschlag abgeschieden, von dem abfiltriert wurde. Bei der anschließenden Destillation im Vakuum konnte, nach dem Abziehen des Äthers, neben tert. Butanol keine definierte Substanz erhalten werden. Es blieben etwa 5 g eines schwarzen, teerartigen Rückstandes im Destillationskolben zurück.

Äthylenglykol + Propinal

20 g Propinal wurden zu 34 g Äthylenglykol, 100 ml Benzol und 2 g p-Toluolsulfosäure gegeben. Eine nennenswerte Wärmetönung konnte dabei nicht beobachtet werden. Dann wurde 3 Stunden in der Wasserbestimmungsapparatur unter Rückfluß gekocht. Es schieden sich 10,5 ml einer wässrigen Schicht ab (theoretisch müssen bei der Reaktion 6 ml Wasser gebildet werden; es wird jedoch auch aus dem Glykol Wasser abgespalten). Im Kolben war die untere Glykolschicht schwarz geworden, die obere benzolische Schicht gelb. Beide Schichten wurden der fraktionierten Destillation unterworfen, dabei konnten beide Male zwei Fraktionen gewonnen werden. Die Ausbeute an der tiefer siedenden Fraktion vom K_{p25} : 47°C bzw. K_{p75} : 73°C betrug insgesamt 22,3 g. Es handelte sich hier um das cyclische Äthylenglykolacetal, wie die Analyse ergab.

Ausbeute: 50 % der Theorie.

für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	ber. C: 61,02 %	gef. C: 61,03 %
MG 98	H: 6,1 %	H: 6,28 %

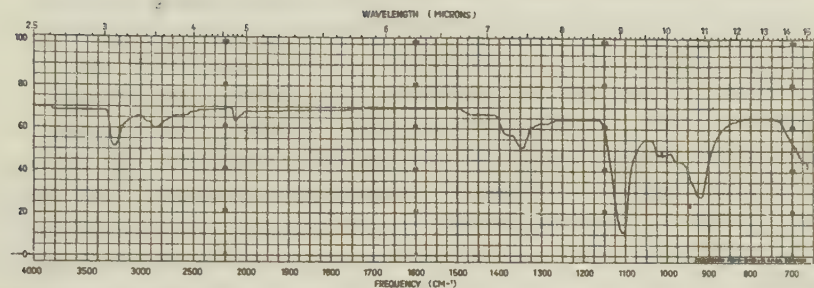


Abb. 43

Die Ausbeute an höher siedendem, offenem Äthylenglykol-acetal vom Kp_5 : $91^\circ C$ betrug 8 g. Dieses Produkt kristallisierte nach etwa einem halben Jahr im Eisschrank. Fp : $43^\circ C$.

Ausbeute: 13,6 % der Theorie.

n_D^{19} : 1,4530

für $C_7H_{12}O_4$ ber. C: 52,5 % gef. C: 52,4 %

MG 160 H: 7,5 % H: 7,6 %

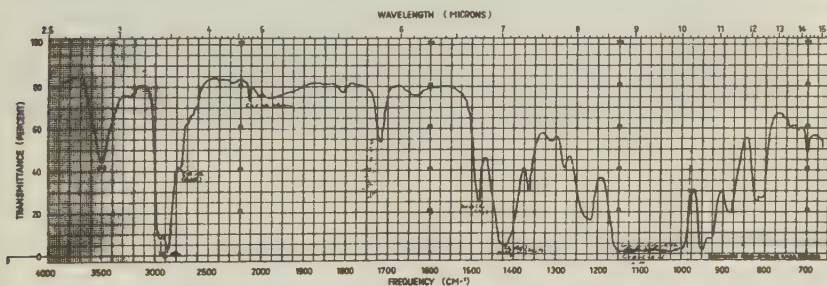


Abb. 44

Butylenglykol + Propinal

12 g Propinal wurden zu 75 g Butylenglykol, 70 ml Benzol und 1 g p-Toluolsulfosäure gegeben. Es trat keine Wärmetönung auf. Nach Stehen über Nacht war eine bräunliche Verfärbung der unteren Glykolschicht entstanden. Der Geruch nach

Propinal war noch nicht verschwunden. Es wurde noch 1 1/2 Stunden in der Wasserbestimmungsapparatur unter Rückfluß gekocht, wobei sich 5,4 ml Wasser abschieden. (Nach der Theorie sollten bei der Reaktion 3,6 g Wasser gebildet werden. Das über 3,6 g hinaus gefundene Wasser stammt zum Teil von einer Wasserabspaltung aus dem Butylenglykol, das dabei in Tetrahydrofuran übergeht.) Dann wurden, ohne die p-Toluolsulfosäure zu neutralisieren, die beiden Schichten getrennt und destilliert. Es gingen bei der Destillation der benzolischen Schicht 10,5 g und bei der unteren Butylenglykolschicht 2 g cyclisches Butylenglykolacetal vom K_{p19} : $71,5^{\circ}\text{C}$ bzw. K_{p15} : $67,8^{\circ}\text{C}$ über.

Ausbeute: 61,7 % der Theorie.

für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$	ber. C: 66,7 %	gef. C: 66,33 %
MG 126	H: 7,96 %	H: 8,01 %

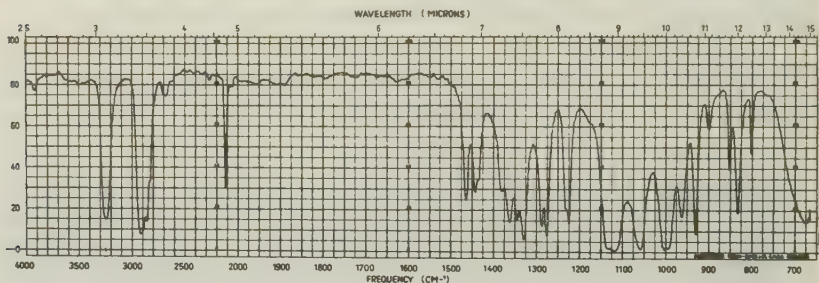


Abb. 45

Umsetzung von Propinal mit Methanol ohne Katalysator

30 g Propinal wurden zu 150 g Methanol gegeben. Nach etwa 5 Minuten trat eine starke Erwärmung auf. Es wurde noch 3 Stunden stehen gelassen. Der Aldehydgeruch war nun vollständig verschwunden, die Lösung hatte sich dabei leicht gelb gefärbt. Dann wurde über eine Füllkörperkolonne mit elektrischer Mantelheizung und 45 cm Wirklänge sorgfältig erst bei Normaldruck und dann im Teilvakuum fraktioniert.

Nr.	Bad	Druck (Torr)	Kp (°C)	Mantel	Rücklauf	Menge (g)
1	73-86	721	64-64	64,2-68	1:1-1:4	125
2	86-89	721	64	68-70,8	1:5-1:4	15
3	89-83	1.V.	64-55,5	70,8-61,5	1:1	3
4	83	185	55,5-42	61,5-56	2:1	12
5	83	185	42	56	2:1	5
6	Rückstand					16
						176
						dunkel ver- färbt

Fraktion 5: n_D^{20} : 1,3900

für $C_4H_6O_2$ ber. C: 55,8 % gef. C: 47,25 %
 MG 86 H: 6,97 % H: 8,86 %

Aus den gefundenen Werten errechnet sich eine mögliche Zusammensetzung von Propinal : Methanol wie 1 : 3.

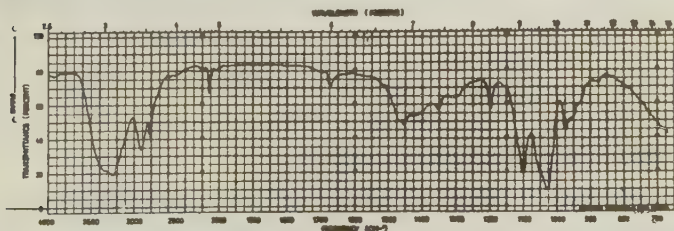


Abb. 46

Methoxyacrolein-dimthylacetal

Zu 50 g Methanol und 1 g Diäthylanilin wurden 10 g Propinal langsam und unter Eiskühlung zügetropft. Es trat eine tief gelbe Verfärbung auf. Nach dem Stehen über Nacht im Eisschrank war der Geruch nach Propinal verschwunden. Bei der Destillation, die ohne vorheriges Neutralisieren des Amins erfolgte, gingen 4 g einer farblosen Substanz beim $K_{p_{3-5}}$: 37° - 70° C

über. Schon im Kühler begann sich diese Substanz gelb zu verfärben. Eine nochmalige Destillation ergab einen konstanten Siedepunkt vom Kp_{35} : 77°C .

Ausbeute: 16,4 % der Theorie

n_D^{20} : 1,4286

für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$
MG 132

ber. C: 54,5 %
H: 9,1 %

gef. C: 53,34 %
H: 8,42 %

N_2 konnte bei einer Elementaranalyse nicht nachgewiesen werden.

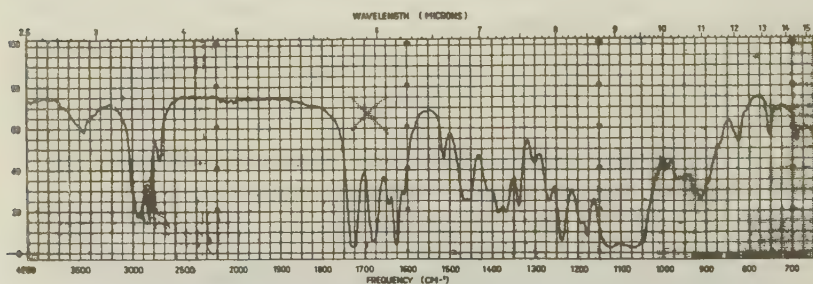


Abb. 47

Propinal + Methanol + Triphenylphosphin

8 g Propinal wurden zu 50 ml Methanol + 1 g Triphenylphosphin unter Eiskühlung getropft. Bei exothermer Reaktion trat eine rotbraune Verfärbung auf.

Bei der anschließenden Destillation im Wasserstrahlvakuum gingen bei Kp_{17} : $60^{\circ} - 63^{\circ} \text{C}$ 5 g Methoxyacrolein-dimethyl-acetal über. Bei einer nochmaligen Destillation ergab sich ein exakter Siedepunkt von Kp_{14} : $60,5^{\circ} \text{C}$

n_D^{20} : 1,4254

Ausbeute: 25,5 % der Theorie.

Tetramethoxypropan

a.) 3 g Pyridin wurden in 30 ml Methanol gelöst und langsam zu einer Mischung von 22 g Propinal und 200 ml Methanol gegeben. Es trat sofort eine gelbe Verfärbung auf. Die Lösung begann sich nach 5 Minuten langsam zu erwärmen. Nach etwa 20 Minuten war der Aldehydgeruch verschwunden, die Lösung hatte sich schön rot gefärbt. Nun wurde bei -13°C ein mäßiger Strom trockenes HCl -Gas bis zur deutlich sauren Reaktion eingeleitet. Die Farbe ging dabei in schwarz über, ohne daß eine nennenswerte Erwärmung aufgetreten wäre. Nach 1 Std. Stehen bei Zimmertemperatur, wobei eine starke Aufhellung eintrat, wurde mit einer gesättigten Natriummethylatlösung neutralisiert. Die Lösung färbte sich dabei wieder tief rot. Bei der Destillation gingen 26,5 g Tetramethoxypropan über. Der genaue Siedepunkt lag bei der nochmaligen Destillation, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben (51), bei $K_{p22}: 76,9^{\circ}\text{C}$.

n_D^{28} : 1,4048 (Lit. 1,4052)

Ausbeute: 46 % der Theorie

für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_4$
MG 164

ber. C: 51,2 %
H: 9,76%

gef. C: 51,52 %
H: 9,99 %

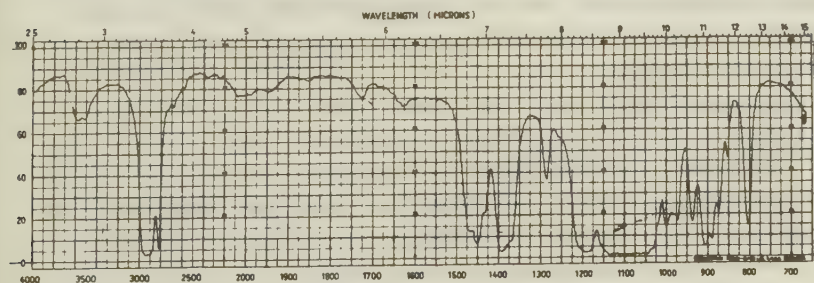


Abb. 48

b.) Zu 22 g Propinal und 200 ml Methanol wurde langsam eine Lösung von 3 g Dimethylanilin in 30 ml Methanol gegeben. Der Versuch wurde, wie unter a.) beschrieben, durch-

geführt. Die Ausbeute an rohem Tetramethoxy-propan betrug 17,8 g = 26,6 % der Theorie.

n_D^{25} : 1,4050

c.) Zu einem Gemisch von 22 g Propinal und 200 ml Methanol wurde langsam eine Lösung von 3 g Triäthylamin in 30 ml Methanol gegeben. Es mußten nochmals 100 ml Methanol zugegeben werden, da der Propargylaldehyd sofort begann sich stürmisch zu zersetzen. Der Versuch wurde, wie unter a.) beschrieben, durchgeführt. Die Ausbeute an rohem Tetramethoxypropan betrug 14,1 g, das sind 21% der Theorie.

n_D^{25} : 1,4051

Tetraäthoxypropan

13 g Propinal wurden langsam bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von 2 g Pyridin in 150 ml abs. Äthanol getropft. Nach wenigen Minuten trat eine mäßige Erwärmung unter gleichzeitiger schwacher Rotfärbung ein. Nach dem Abklingen der Wärmetönung war der Geruch nach Propinal restlos verschwunden. Nun wurde 8 Minuten trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach einigen Stunden Stehen bei 33° C war die Lösung dunkelrot verfärbt. Anschließend wurde mit einer gesättigten Natriumäthylatlösung neutralisiert. Bei der anschließenden Destillation konnten 10,5 g Tetraäthoxypropan bei Kp_2 : 62°- 65° C abdestilliert werden.

n_D^{20} : 1,4105

Ausbeute: 21 % der Theorie

für $C_{11}H_{24}O_4$	ber.	C: 60,0 %	gef.	C: 59,41 %
MG 220		H: 10,9 %		H: 10,64 %

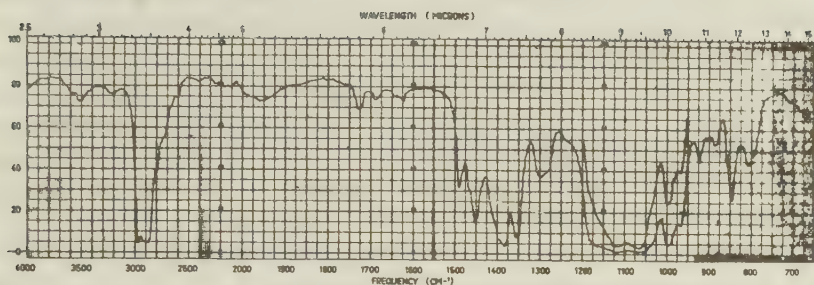


Abb. 49

Versuche zur Aufklärung der Tetraalkoxypropanbildung

a.) Propinal + Methanol

9 g Propinal wurden, wie oben beschrieben, mit einer Lösung von 2 g Dimethylanilin in 100 ml Methanol umgesetzt. Nach 4 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde die zur Neutralisierung der Base nötige Menge an Eisessig (1 ml) zugegeben. Bei der anschließenden Destillation konnte nur bei K_{p16} : 52° - 74° C eine Fraktion gewonnen werden, die in ihrem Verhalten dem β -Methoxyacroleindimethylacetal entsprach (Seite 73)

b.) Propinal + Methanol

7,7 g Propinal (0,15 mol) wurden zu 30 ml Methanol gegeben. Nach dem Abklingen der Wärmetönung wurde auf -30° C abgekühlt und 0,75 g Pyridin zugegeben. Es trat zunächst keinerlei Verfärbung und Reaktion ein. Erst beim langsamen Erwärmen färbte sich die Reaktionsmischung rot. Dann wurde unter wenig vermindertem Druck und einer Badtemperatur von 112° - 120° C destilliert. Es ging dabei eine Fraktion bei 83° - 130° C über. Die hohe Endtemperatur dieser Fraktion wurde durch eine beginnende starke exotherme Zersetzungsreaktion im Kolben verursacht. Das Destillat tropfte in eine Vorlage, in der eine

Lösung von 0,5 g p-Toluolsulfosäure in 30 ml Methanol sich befand, die auf -60° C gekühlt war. Das Destillat löste sich bei dieser tiefen Temperatur nicht im Methanol, sondern bildete einen festen, orangen Körper, der sich erst beim Erwärmen löste. Nach 96 Stunden Stehen im Kühlschrank und Neu-
neutralisieren der p-Toluolsulfosäure mit 244 mg Natriumbicarbonat wurde destilliert. Es konnte jedoch außer dem vorgelegten Methanol keine weitere Substanz abdestilliert werden. Es blieben etwa 10 g eines schwarzen, zähen Rückstandes.

c.) Äthoxyacrolein-diäthylacetal + Äthanol

3 g Äthoxyacrolein-diäthylacetal wurden in 6 ml absolutem Alkohol gelöst und 10 Min. ein mäßiger Strom Chlorwasserstoff eingeleitet. Die anfangs fast farblose Lösung färbte sich dabei tief rot. Es trat starke Erwärmung auf. Nach 2 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Natriumäthylatlösung neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren von ausgefallenem Kochsalz wurde im Vakuum destilliert. Dabei ging bei $Kp_{18}: 102^{\circ}$ C 1 g eines farblosen Öls über.

$n_D^{20}: 1,4108$ (Tetraäthoxypropan: 1,4105 siehe Seite 76)

für $C_{11}H_{24}O_4$	ber. C: 60,0 %	gef. C: 59,61 %
MG 220	H: 10,9 %	H: 10,51 %

Hexadiindial-tetramethyl-acetal

In einer Schüttelbirne wurden 30 g Propinaldimethylacetal, gelöst in 150 ml Wasser-Methanol (1:1), 15,0 g $Cu^I Cl$ und 10 g Ammonchlorid unter Sauerstoff geschüttelt. Die anfangs grünliche Farbe der Lösung schlug während der Sauerstoffaufnahme über braun in helles blau über, der Kolbeninhalt erwärmte sich dabei auf etwa 45° C. Nach 16 Stunden und einer Aufnahme von 3350 ml (korr.) wurde kein weiterer Sauerstoff mehr absorbiert. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat mehrere Male ausgeäthert. Der Rückstand auf dem Filter wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und ebenfalls

ausgeäthert. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherauszüge mit geglühtem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck abgezogen. Bei der anschließenden Feinvakuumdestillation gingen bei $K_{p_{0,15-0,3}}$: $75^{\circ} - 80^{\circ} \text{ C}$ 16,2 g einer farblosen Flüssigkeit über, die sich jedoch bei Zimmertemperatur und Lichteinwirkung bald leicht gelb verfärbte.

n_D^{20} : 1,4812

Ausbeute: 54,5 % der Theorie

für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$

ber. C: 60,7 %

gef. C: 60,39 %

H: 7,7 %

H: 7,31 %

MG 198

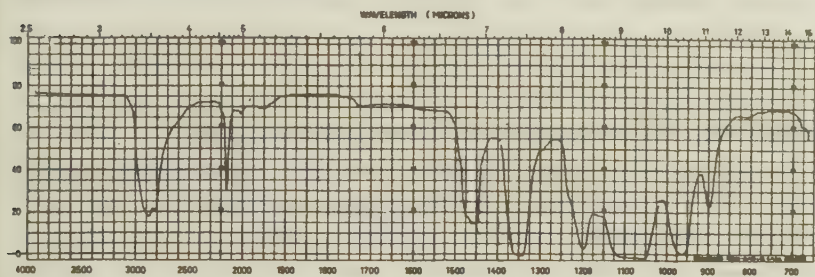


Abb. 50

Hexadiindial-tetraäthyl-acetal

50 g Propinal-diäthylacetal, gelöst in 150 ml Äthanol-Wasser (2:1) wurden mit 25 g Cuprochlorid und 10 g Ammonchlorid versetzt und in einer Schüttelbirne unter Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Bald färbte sich die anfangs gelbe Suspension tief rot und eine starke Erwärmung setzte ein. Im Verlauf von 2 Stunden 25 Minuten wurden bei 21° C und 713,8 mm Druck 4226 ml O_2 aufgenommen. Die Farbe war dabei schmutzig grün geworden. Die Aufarbeitung war analog der bei der Darstellung von Hexadiindial-tetramethyl-acetal.

Bei K_p : $0,002$ 84° C konnten wir 9 g eines fast farblosen Öls gewinnen.

Ausbeute: 18,2 % der Theorie

für $C_{14}H_{22}O_4$

ber. C: 66,1 %

gef. C: 65,95 %

H: 8,67%

H: 8,53 %

MG 254

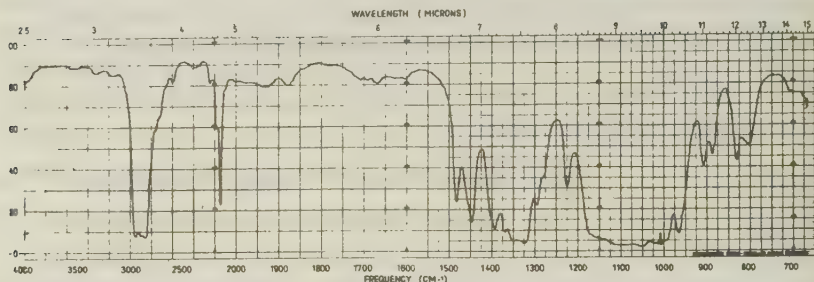


Abb. 51

Anlagerung von Propinal-dimethylacetal an Styrol

20,8 g (0,2 mol) Styrol (stabilisiert mit Hydrochinon) wurden mit 20 g (0,2 mol) Propinal-dimethylacetal versetzt und 5 ml Bortrifluoridätherat als Katalysator zugegeben. Dabei erfolgte nur eine geringe Gelbfärbung; eine Erwärmung wurde nicht beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde nun 11 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei verfärbte sich der Kolbeninhalt dunkel, der Geruch nach Acetal war fast verschwunden. Zur Zerstörung des Katalysators haben wir mit Wasser gründlich ausgeschüttelt. Von dem dabei entstehenden farblosen Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mehrere Male ausgeäthert und die vereinigten Ätherauszüge anschließend über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Dabei gingen 2 g eines gelben, eigenartig riechenden Öls bei Kp_{16} : $71^{\circ}C$ über. Das Öl verfärbte sich an der Luft schnell dunkler. Mit Silbernitrat gab es einen weißen Niederschlag, der jedoch bald schwarz wurde. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gab es einen orangefarbenen Niederschlag vom Fp : $238^{\circ}C$ (aus Essigester umkristallisiert). Analyse des Hydrazinniederschlags:

für $C_{23}H_{19}O_8N_8$

ber. C: 51,5 %

gef. C: 53,9 %

H: 3,74 %

H: 3,75 %

MG 535

Umsetzung von Propinaldiacetat mit Äthylgrignard

Aus 164 g Äthylbromid (1,5 mol) und 37 g Magnesiumflitter (ca. 1,5 mol) wurde in 1000 ml trockenem Äther eine Grignardlösung bereitet. Dazu wurden unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung und intensivem Rühren 39 g Propinaldiacetat so getropft, daß die Temperatur im Reaktionskolben nicht über -3°C anstieg. Dann wurde noch weitere 2 Stunden unter Eiskühlung gerührt und anschließend über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch war dunkel verfärbt.

Zur Hydrolyse haben wir den Kolbeninhalt in 1 Ltr. eiskühlte, verd. Schwefelsäure gegeben, wobei sich die Lösung nach heftiger Reaktion tief violett verfärbte. Dann wurde 2 mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge haben wir mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann bei vermindertem Druck fraktioniert. Es konnten dabei 20,5 g einer farblosen, wasserlöslichen Flüssigkeit vom $Kp_{165-147}^{\circ}$: $78^{\circ} - 81^{\circ}\text{C}$ abdestilliert werden. Bei Zugabe von Silbernitrat fiel daraus ein weißes, in Ammoniak unlösliches Silbersalz.

3-Methyl-3-chlor-pentan

20 g der oben beschriebenen Fraktion wurden in 20 ml konz. Salzsäure 30 Minuten geschüttelt. Die anfangs klare Lösung wurde bald trüb und eine stark lichtbrechende, leichtere Schicht schied sich ab. Diese wurde im Scheidetrichter abgetrennt, 3 mal mit dest. Wasser ausgeschüttelt, über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und anschließend sorgfältig destilliert. Die Hauptfraktion ging bei Kp_{53}° : $40^{\circ} - 41^{\circ}\text{C}$ über.

für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	ber. C: 59,8 %	gef. C: 60,34 %
MG 120,5	H: 10,8 %	H: 11,1 %

Mit Silbernitrat gab die Substanz nur langsam ein in Ammoniak lösliches Silbersalz.

1-Pentin-3-ol

Aus der oben beschriebenen salzsauren, wässrigen Phase fiel mit Silbernitrat neben dem ammoniaklöslichen Silberchlorid ein, in Ammoniak unlösliches Silbersalz aus, das sich sehr schnell braun verfärbte und das sich in Alkohol und Silbernitrat löste.

Acetylen-bismagnesium-bromid

Aus 25 g Magnesiumspänen (ca. 1 mol) und 110 g Athylbromid (ca. 1 mol) wurde in 500 ml trockenem Ather eine Grignard-Lösung bereitet. Dann wurde der Ather abdestilliert und sukzessive durch 500 ml über Natrium getrocknetes Benzol ersetzt. Es wurde dabei so lange destilliert, bis die Dampftemperatur 70°C erreicht hatte. Dann wurde der Kolben mit Eis gekühlt und 8 Stunden lang ein mäßiger Strom getrocknetes und gereinigtes Acetylen (siehe Seite 37) eingeleitet, wobei Acetylen-bismagnesium-bromid als farbloses Pulver ausfiel.

Umsetzung von Acetylen-bismagnesium-bromid mit Propinaldiacetat bei 0°C .

15,6 g Propinaldiacetat (0,1 mol) wurden, unter Eiskühlung und intensivem Rühren, zu dem oben beschriebenen Acetylen-bismagnesium-bromid (ca. 0,5 mol) getropft. Eine exotherme Reaktion haben wir dabei nicht beobachtet; das Reaktionsgemisch färbte sich mäßig braun. Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde mit 1 Ltr. 2n eisgekühlter Schwefelsäure hydrolysiert. Bei der weiteren Aufarbeitung konnten 11 g Propinaldiacetat zurückgewonnen werden.

gef. n_D^{20} : 1,114 Propinaldiacetat: n_D^{20} : 1,114

Acetylen-bismagnesium-bromid + Propinaldiacetat bei 15°C

15,6 g Propinaldiacetat wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung zu ca. 0,5 mol Acetylen-bismagnesium-bromid (siehe oben) getropft. Die Temperatur im Reaktionskolben stieg

dabei nicht über -15°C an. Zur besseren Vermischung der Reaktionspartner war der Flügelrührer durch einen Vibromischer ersetzt. Nach dem Zutropfen wurde noch 5 Stunden bei -15°C weiter durchmischt, das Reaktionsgemisch verfärbte sich gelb bis braun. Bei der Aufarbeitung konnten wir 13 g Propinal-diacetat zurückgewinnen.

Acetylen-bismagnesium-bromid + Propinal-diacetat bei 33°C

15,6 g Propinal-diacetat (ca. 0,1 mol) wurden mit etwa 0,5 mol Acetylen-bismagnesium-bromid, wie oben beschrieben, umgesetzt. Die Temperatur im Reaktionskolben betrug dabei 33°C . Nach dem Zutropfen haben wir noch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsgemisch wurde dabei schwarz. Beim Abziehen des Äthers, im Zuge der üblichen Aufarbeitung, blieb viel schwarzer, zähflüssiger Rückstand im Kolben, der sich bei einer Badtemperatur von 125°C explosionsartig zersetzte.

Natriumacetylid (52)

Ein Glasgefäß von 25 cm Länge und 5 cm lichter Weite war mit einem seitlichen Schliffstutzen, auf dem ein Rückflußkühler aufgesetzt war, und einem gasdichten Verschuß für das Gestänge eines Vibromischers versehen. Darin wurden 11,5 g Natrium (0,5 mol) in 100 ml Xylol bei $100^{\circ} - 110^{\circ}\text{C}$ suspendiert. Dann wurde durch das hohle Gestänge des Vibrators 8 Stunden lang ein mäßiger Strom trockenes, acetonfreies Acetylen eingeleitet. Es wurde unter Stickstoff gearbeitet.

Natriumacetylid + Propinal-diacetat

Zu der oben beschriebenen Suspension von Natriumacetylid in Xylol wurden unter Eiskühlung und heftigem Durchmischen 13 g ($1/12$ mol) Propinal-diacetat getropft. Eine exotherme Reaktion konnte nicht beobachtet werden; die Suspension färbte sich tief braun. Nach 24 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde nicht umgesetztes Natrium mit 40 ml abs. Äthanol

zerstört. Dann wurde mit 200 ml gesättigter, eisgekühlter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, mit Äther 3 mal ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge mit Calciumchlorid getrocknet. Die ätherische Lösung war dunkelbraun. Bei der anschließenden Destillation konnte keine definierbare Substanz, nach dem Abziehen der Lösungsmittel, erhalten werden. Es blieb sehr viel schwarzer, fester Rückstand im Kolben, der sich bei 125°C explosionsartig zersetzte.

Acetylen-mono-magnesium-bromid + Propinal-diacetat in Äther

52 g (0,3 mol) Propinal-diacetat wurden unter Eiskühlung zu einer Suspension von Acetylen-mono-magnesium-bromid (ca. 2 mol in Äther (53) getropft. Die Temperatur im Reaktionskolben stieg von 0° auf 5°C an; die Mischung verfärbte sich braun. Bei der üblichen Aufarbeitung konnte keine definierte Substanz gewonnen werden.

3.3-Dichlor-1-propin

Die Versuche zur Darstellung von 3.3-Dichlor-1-propin aus Propinal bzw. Propinal-diacetat sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Durchführung der Versuche war völlig analog und wird im folgenden anhand eines Beispiels beschrieben: Zu einer Suspension von 40 g Phosphorpentachlorid in 50 ml abs. Äther wurden 10 g Propinal so getropft, daß der Äther leicht aufkochte. Nach beendeter Reaktion, bei der das Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen war, wurde die tief gelb gewordene Lösung in Eiswasser gegossen. Dabei trat eine heftige Reaktion auf, die sehr leicht zum Übersäumen führte. Anschließend wurde die ätherische Schicht abgetrennt, noch fünfmal zur Entfernung restlicher Salzsäure mit verd. Bicarbonatlösung bzw. Wasser ausgeschüttelt und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers konnte bei $Kp_{165}: 45^{\circ}\text{C}$ eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von süßlichem Geruch erhalten werden. Die Ausbeute an 3.3-Dichlor-1-propin betrug 6,1 g, das sind 29 % der Theorie.

für $C_3H_2Cl_2$

MG 109

d^{20}_4 : 1,237

ber. C: 33,0 %

H: 1,80 %

Cl: 65,0 %

n_D^{20} : 1,4576; 1,4577

gef. C: 32,97 %

H: 2,05 %

Cl: 64,47 %

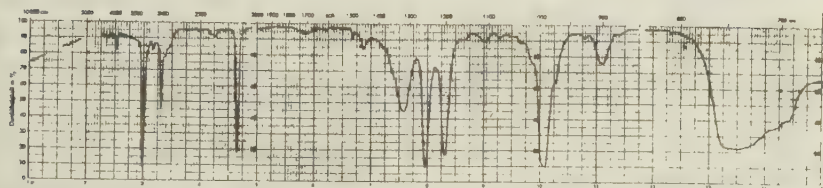


Abb. 52

Neben dem 3,3-Dichlor-1-propin entstanden noch höher halogenierte, sehr instabile Produkte, die sich wenige Minuten nach dem Destillieren zersetzten. Ein großer Teil davon verharzte bereits im Destillationskolben.

IR-Spektrum dieser weiter halogenierten Produkte:

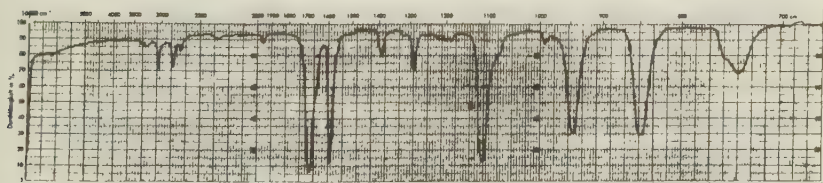


Abb. 53

	Ausgangs- produkt	Chlorie- rungs- mittel	Konz. d. Ausg. produkt i. Vol. %	Verdün- nungs- mittel	Reaktions- temperat. in °C	Dauer d. Um- setzg.	Ausbeute in % d. Th. in Dichlor- propin
1	Propinal- diacetat	PCl_5	100	-	100	1 ^h	0
2	"	SOCl_2	100	-	70	1 ^h	0
3	"	PCl_5	100	-	Z.T.	68 ^h	0
4	"	PCl_5	40	Methylenchlo- rid	40°	29 ^h	0
5	"	PCl_5	40	abs. Äther ¹⁾	35°	30 ^h	0
6	Propinal	PCl_5	100	-	-50	-	Polymerisat.
7	"	SOCl_2	-	-	Z.T.	5 ^h	-
8	"	PCl_5	40	Methylenchlo- rid	-40	-	6,8
9	"	PCl_5	40	Chloroform	-35	-	5
10	"	PCl_5	40	Äther abs.	-35	-	7,4
11	"	PCl_5	10	" "	-35	-	29

- 1) Äther bildet mit PCl_5 eine feste, zunächst ätherunlösliche Additionsverbindung, die sich jedoch nach 30 Std. Kochen löste.

Umsetzung von 3.3-Dichlorpropin mit Äthylgrignard

Aus 43 g Äthylbromid, 11 g Magnesiumflitter und 200 ml abs. Äther wurde eine Grignardlösung bereitet (60 g Äthyl-magnesium-bromid). Dazu wurden während 15 Min. 15 g 3.3-Dichlorpropin getropft. Die dabei auftretende heftige Reaktion haben wir durch Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung gemäßigt. Nach der Hydrolyse mit Eis und 2n Schwefelsäure wurde versucht im Hochvakuum zu destillieren. Neben Äther konnten wir nur einige Tropfen einer Substanz bei K_{p25} : 40° C erhalten, die ein Kupfer(I)-Salz, ein Silbersalz und eine Entfärbung von Bromwasser gab. Die Destillation mußte hier abgebrochen werden, da der Rückstand sich stürmisch zu zersetzen begann.

3.3-Dichlor-1-propin + Anilinhydrochlorid

11 g 3.3-Dichlor-1-propin (0,1 mol) wurden mit 26,0 g Anilinhydrochlorid in 50 ml Methanol versetzt. Es bildeten sich 18 g Dianil des Malondialdehyds, das nach dem mehrmaligen Umkristallisieren aus kochendem Methanol bei 211° C, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben, schmolz. Die freie Base wurde durch Schütteln des Hydrochlorids mit 20 %iger Sodalösung gewonnen. (Gelbe Kristalle aus wenig Methanol, Fp: 114°C) Mischschmelzpunkt(Hydrochlorid):212°C

Okta-1.4.7-triin-3.6-diol

In Abänderung des Versuches auf Seite 38 wurden zu 0,8 mol Acetylen-mono-magnesium-bromid 24 g (0,45 mol) Propinal bei -5° C getropft. Bei der Destillation, im Zuge der Aufarbeitung, konnten nur 2 g Diäthynyl-carbinol erhalten werden. Es blieb sehr viel fester, schwarzer Rückstand, der sich nach 8 Tagen im Eisschrank mit einem feinen Hauch farbloser Kristalle überzogen hatte.

Dieser Rückstand wurde aus dem Kolben genommen, zerkleinert und erst mit kaltem, dann mit heißem Äther behandelt. Dabei ging ein Teil des schwarzen Produktes in Lösung.

Nach dem Abziehen des Äthers im Teilvakuum blieb eine braune, kristalline Masse, die im Wasserstrahlvakuum bei 80° - 90° C sublimiert werden konnte. Die Ausbeute betrug 5,9 g, das sind 20 % der Theorie (auf Propinal ber.).

Fp: 92° C (3 mal sublimiert)

für $C_8H_6O_2$

ber. C: 71,6 % gef. C: 71,87 %

MG 134 gef. 132 (nach Beckmann)

H: 4,48 % H: 4,81 %

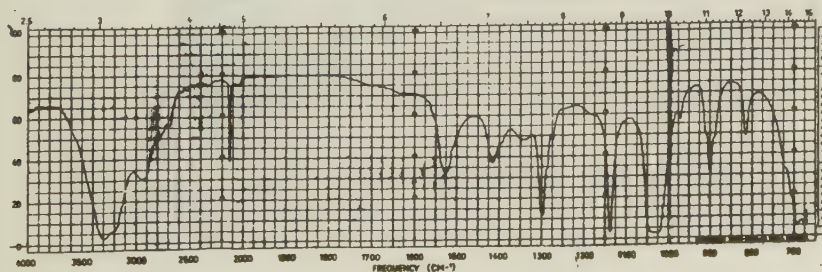


Abb. 54

Mikrohydrierung:

Einwaage: 37 mg

Aufnahme: 35,0 ml (korr.) $H_2 = 6,1$ mol H_2 auf 1 mol Okta-1.4.7-triin-3.6-diol

Undeca-1.4.7.10-tetrain-3.6.9-triol

Der Rückstand der Ätherbehandlung (siehe Okta-1.4.7-triin-3.6-diol, Seite 87) wurde mit Wasser ausgekocht, wobei ein Teil in Lösung ging. Der verbleibende Rest konnte nicht mehr gelöst werden und wurde verworfen.

Beim Abkühlen des Wasserausuges kristallisierte in feinen Nadeln eine farblose Substanz aus, die im Wasserstrahlvakuum bei $100^\circ - 140^\circ C$ sublimiert werden konnte. Bei Temperaturen oberhalb $140^\circ C$ zersetzte sich die Verbindung explosionsartig. Die Ausbeute an sublimiertem Produkt betrug 1,4 g, das sind 5 % der Theorie (auf Propinal ber.).

Fp: $147^\circ C$ (2 mal sublimiert)

für $C_{11}H_{18}O_3$ ber. C: 70,2 % gef. C: 70,95 %

MG 188 H: 4,25 % H: 4,6 %

Mikrohydrierung:

Einwaage: 18,8 mg

Aufnahme: 17,4 ml (korr.) $H_2 = 7,8$ mol H_2 ber. für $C_{11}H_{18}O_3$

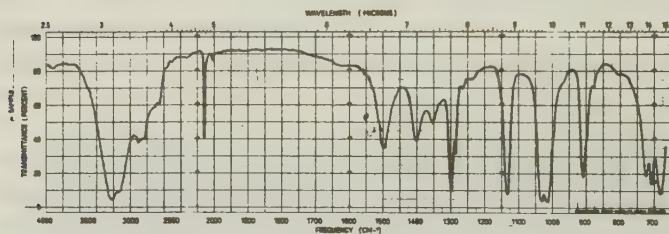


Abb. 55

Literaturverzeichnis

- | | | |
|------|---|----------------------------------|
| (1) | R. Krieger | Dissertation München (1951) |
| (2) | E.R.H. Jones
L. Skatteböl und
M.C. Whiting | J.Chem.Soc. 4765 (1956) |
| (3) | J. Attenburrow
A.F.B. Cameron und
J.H. Chapman | J.Chem.Soc. 1104 (1952) |
| (4) | Bohlmann und
Mannhardt | B <u>88</u> 1330 (1955) |
| (5) | F. Wille und
L. Saffer | Ann. <u>568</u> 34 (1950) |
| (6) | F. Wille | unveröffentlicht |
| (7) | F. Wille | unveröffentlicht |
| (8) | F. Wille | unveröffentlicht |
| (9) | I. Bell
R. Madronero und
M.C. Whiting | J.Chem.Soc. 3195 (1958) |
| (10) | F. Wille | unveröffentlicht |
| (11) | Brunnmüller | Dissertation München (1954) |
| (12) | Brunnmüller | Dissertation München (1954) |
| (13) | R. Krieger | Dissertation München (1951) |
| (14) | F. Wille | unveröffentlicht |
| (15) | R. Hüttel | B <u>74</u> 1825 (1941) |
| (16) | F.G. Fischer und
A. Löwenberg | B <u>66</u> 665 (1933) |
| (17) | P. Karrer
C.H. Eugster und
S. Perl | Helv. <u>32</u> 1013 (1949) |
| (18) | Minoru Nakajima
Ichiro Tomida
Akito Mashizume und
Sankichi Takei | B <u>89</u> 2224 (1956) |
| (19) | W. Keppe | Ann. <u>596</u> 51 (1955) |
| (20) | S. Ball
T.W. Goodwin und
K.A. Morton | Biochem. J. <u>42</u> 516 (1948) |
| (21) | N.L. Wendler
H.L. Slates und
M. Tishler | J.Am.Soc. <u>71</u> 3276 (1948) |
| (22) | Henbest und
Jones | Chem. a. Ind. 49 (1951) |

- (23) M.C. Prévost C.R. 184 459 (1927)
- (24) P. Karrer und
W. Ringli Helv. 30 863 (1947)
- (25) E.B. Bates J.Chem.Soc. 1854 (1954)
E.R.H. Jones und
M.C. Whiting
- (26) H. Lindlar Helv. 35 446 (1952)
- (27) J.A. Elvidge J.Chem.Soc. 2235 (1950)
R.P. Linstead
P. Sims und
B.A. Orkin
- (28) Minoru Nakajima B 92 163 (1959)
Ichiro Tomida und
Sankichi Takei
- (29) L. Crombie J.Chem.Soc. 1007 (1955)
- (30) L. Audier Bull. 248 (1957)
G. Dupont
M. Dalou
- (31) J.H. Pinckard und J.Am.Soc. 70 1938 (1948)
B. Wille und
L. Zechmeister
- (32) L. Zechmeister Exper. 10 1 (1954)
- (33) R.A. Raphael und J.Chem.Soc. 2693 (1951)
F. Sondheimer
- (34) J.A. Elvidge J.Chem.Soc. 2235 (1950)
R.P. Linstead
Peter Sims und
B.A. Orkin
- (35) M.B. Green und J.Chem.Soc. 3262 (1957)
W.J. Mickinbottom
- (36) Claisen B 36 3670 (1903)
- (37) Colthup J.Opt.Sc.Am. 40 379 (1950)
- (38) M. Gollav Diplomarbeit München (1952)
- (39) K.L. Wolf und Ph. Ch. 18 B 265 (1932)
W. Herold
- (40) Mc. Murry und Analyt.Chem. 24 318 (1952)
Thomson
- (41) J.w. Copenhaver Abstr. 1623 a (1951)
- (42) J.W. Copenhaver Lev.Ber. 2516 (1957) A.P. 2768112
- (43) G.I. Jositzsch und Bull. 10 1294 (1911)
V.I. Lebedew
- (44) M. Grard Ann.Chim. 10 13 336 (1930)
- (45) Reformatzki J.Pr. 2 36 340
- (46) M. Lespiau C.R. 152 879 (1911)

- (47) Pourrat C.R. 228 1031 (1949)
- (48) J.A. Elvidge J.Chem.Soc. 2235 (1950)
R.P. Linstead
P. Sims
B.A. Orkin
- (49) J. Salkind und B 57 1690 (1924)
A. Rosenfeld
- (50) J. d'Ans und B 45 1845 (1912)
W. Frey
- (51) M. Grard Ann.Chim. 10 13 336 (1930)
- (52) Leverkusen Fortschrittsber. 5570 (1956)
- (53) Niels Clauson Kaas und Acta Chem.Scand. 1 884-888 (1947)
Franz Limborg

Zusammenfassung

Untersuchungen mit dem in den letzten Jahren gut zugänglich gewordenen Propinol führten zu einigen neuen, interessanten Verbindungen.

Der einfachste Acetylenaldehyd, das Propinal, ist schon lange bekannt. Es gelang nun auch das einfachste Acetylenketon, das Diäthynyl-keton, zu synthetisieren.

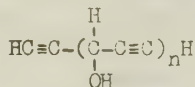
Diese Verbindung ist wesentlich instabiler als Propinal; einige bekannte Reaktionen des Propinals ließen sich auf das Keton übertragen.

Vor fast 20 Jahren konnte R. Hüttel den Malondialdehyd rein darstellen. Es wurde nun auch die Monothioverbindung, der Thio-malondialdehyd, dargestellt. Diese sehr instabile Verbindung läßt sich nur in Lösung studieren. Sein Ammoniumsalz, das ebenfalls nur begrenzt haltbar ist, konnte analysiert werden.

Hexadiindiol, das sehr leicht aus Propinol dargestellt werden kann, schien ein brauchbares Ausgangsmaterial für die Synthese des noch schlecht zugängigen Mucondialdehyds zu sein. Die Darstellung auf dieser Basis gelang durch Oxydation des durch partielle Hydrierung gewonnenen Hexadiendiols. Es wurde nur die trans-trans-Form erhalten. Die Hoffnung, auf diesem Wege andere stereoisomere Formen zu erhalten, erfüllte sich nicht.

Propinal ist wegen seiner großen Reaktivität für manche präparative Zwecke nicht verwendbar. Es wurde deshalb ein geeignetes Verfahren zur Darstellung seiner Acetale entwickelt. Dabei wurde auch ein Weg gefunden, der zur Darstellung der von Propinal direkt zu den Tetraalkoxypropanen führt.

Bei den Untersuchungen zur präparativen Darstellung von Di-äthynyl-carbinol wurde eine neue Klasse von Polyacetylenalkoholen der allgemeinen Formel



gefunden.

Die IR-Spektren wurden in einem Perkin-Spektrographen mit NaCl-Prisma gemessen.

Ausnahmen sind nur Abb. 52 und Abb. 53 (Seite 85), die in einem Leitz-Gerät mit NaCl-Prisma aufgenommen wurden.

UV-Spektren:

Abb.	Substanz	Lösungsmittel
17	N,N'-Diphenylthioharnstoff an Diäthynyl-ke-ton	Äthanol
19	Guanidin-hydrochlorid mit Diäthynyl-ke-ton	Äthanol
21	Anilin + Äthynyl-rhodano- vinyl-ke-ton	Äthanol
23	tert. Butylaminaddukt	Äthanol
24	tert. Butylaminaddukt	I n alkoholische KOH II n alkoholische HCl
28	tert. Butylaminaddukt + Methyljodid	Äthanol
30	2.4-Dinitrophenylhydrazin- addukt	Äthanol
31	N,N'-Diphenyl-thioharnstoff	Äthanol
32	Ammoniumsalz des Thiomalon- dialdehyds	Äthanol
34	Hexadiendiol	Äthanol
35	trans-trans-Mucondialdehyd	Äthanol

Die Schmelzpunkte (Sp) und die Siedepunkte (Kp) wurden ohne Fadenkorrektur in °C angegeben.

Mein Lebenslauf

Am 24. Juli 1929 wurde ich, Rudolf Straßer, in Burghausen als Sohn des Postschaffners Stefan Straßer und seiner Ehefrau Anna, geb. Emmersberger, geboren.

Meine Kindheit verbrachte ich in Burghausen und besuchte dort von 1935 bis 1940 die Volkshauptschule. 1940 trat ich, ebenfalls in Burghausen, in die Oberschule ein. Nach der kriegsbedingten Unterbrechung 1945 wurde die Schule in ein humanistisches Gymnasium umgewandelt, das ich 1949 absolvierte. Im Sommer 1950 immatrikulierte ich an der Albertus-Magnus-Hochschule in Regensburg und widmete mich dort bis zum Diplomhauptexamen im Juni 1956 dem Studium der Chemie. Anschließend arbeitete ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München bis Mai 1959 an meiner Diplom- und Doktorarbeit.

